

FRANCISZEK LEMBICZ<sup>1)</sup>, MIROSLAWA EL FRAY<sup>2)</sup>

## Badania prędkości ultradźwięków i jej związku z heterofazową strukturą multiblokowych elastomerów złożonych z poli(tereftalanu butylenu) i poli(1,2-oksypropyleny) lub dimeryzowanego kwasu tłuszczowego

INVESTIGATIONS OF THE ULTRASOUNDS VELOCITY AND ITS RELATION TO THE HETEROPHASE STRUCTURE OF MULTIBLOCK ELASTOMERS CONSISTING OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) AND POLY(1,2-OXYPROPYLENE) OR DIMERIZED FATTY ACID

**Summary** — Investigations concern analysis of chosen multiblock elastomers differing with chemical structure of flexible segments [poly(1,2-oksypropyleny) (PO3) or dimerized fatty acid (DFA)] and rigid segments content — poly(butylene terephthalate) (PBT). The dependences of ultrasounds velocity ( $v$ ) on the temperature ( $T$ ) and rigid segments content ( $w_h$ ) have been characterized. The results of the trials of experimental results' fitting to those calculated from the formerly proposed two-layer model of elastomer have been presented. That model based on the data concerning ultrasounds attenuation while recently it was tested with results of ultrasounds velocity investigations. An explanation of observed imperfection of the model has been proposed. It appeared that — for two-phase multiblock elastomers — dependences  $v = f(T)$  can be approximatively linked to  $w_h$  values in the frame of the model. However this model should be treated as a frontier one in simplified interpretation of a structure of investigated elastomers because of their complicated morphological structure and various degrees of microphase separation. The microphase separation has been estimated on the base of investigations of crystallographic structures formed in various conditions of samples cooling.

**Key words:** multiblock thermoplastic elastomers, ultrasonic investigations, heterophase structure of elastomers, two-layer structural model.

Opis syntezy oraz dwufazowej (amorficzno-kryształicznej) struktury diblokowych elastomerycznych kopolimierów (estrowo-eterów) [1] określonej na podstawie badań DSC, DMTA i krystalograficznych przedstawiono w [2, 3]. Właściwości elastomerów zbudowanych ze sztywnych segmentów poli(tereftalanu butylenu) oraz giętkich segmentów poli(1,2-oksypropyleny) lub dimeryzowanego kwasu tłuszczowego przedstawiono w [3—6], a najważniejsze wyniki badań ultradźwiękowych, dotyczących przede wszystkim zależności tłumienia od temperatury  $\alpha(T)$ , opisano w [7, 8]. W badaniach tych charakteryzowano propagację podłużnej fali ultradźwiękowej w elastomerach na podstawie pomiarów tłumienia ( $\alpha$ ) i prędkości ( $v$ ) fali ultradźwiękowej. Obydwa te parametry za-

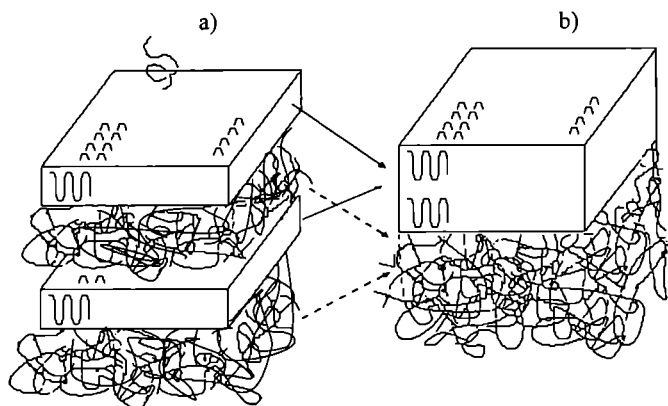
leżą od rodzaju i zawartości poszczególnych segmentów, jak również od stopnia mikrofazowej separacji składników.

Nasze rozważania oparte na założeniu addytywności właściwości składników doprowadziły do wniosku, że możliwy jest uproszczony opis dwufazowego charakteru elastomeru jako modelowej struktury dwuwarstwowej. Koncepcję taką, przedstawioną już poprzednio [6, 9], poglądowo ilustruje rys. 1, na którym rozłożone chaotycznie w elastomerze obszary segmentów giętkich i sztywnych są skupione w postaci dwu oddzielnych warstw mających właściwości zbliżone do właściwości polimerów o takiej samej zawartości segmentów sztywnych i giętkich. Rysunek 2 przedstawia przebieg krzywych  $\alpha(T)$  dopasowywanych w ramach takiego modelu.

Ze względu na podobieństwo metody ultradźwiękowej i DMTA — obydwie metody dotyczą badań dynamicznych właściwości mechanicznych, choć różnią się

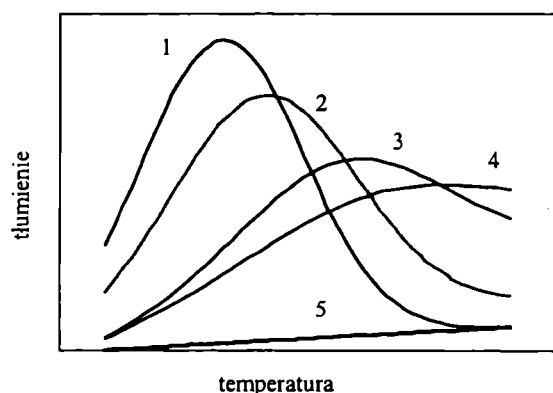
<sup>1)</sup> Politechnika Szczecińska, Instytut Fizyki, Al. Piastów 17, 70-310 Szczecin, e-mail: lemb@arcadia.tuniv.szczecin.pl

<sup>2)</sup> Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin.



Rys. 1. Przejście od dwufazowej amorficzno-kryształicznej struktury elastomeru (a) do modelowej struktury dwuwarstwowej (b); ciągłe strzałki wskazują segmenty sztywne, strzałki przerywane wskazują segmenty giętkie

Fig. 1. Transformation from the amorphous-crystalline structure of elastomer (a) to the model two-layer structure (b); continuous arrows indicate rigid segments while broken arrows indicate flexible segments



Rys. 2. Wpływ składu chemicznego na schematyczny przebieg zależności tłumienia od temperatury w przypadku elastomerów z serii A (por. tekst) [6]; zawartość PBT (w % mas.): 1 — 20, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 70, 5 — 100

Fig. 2. The effect of chemical composition on schematic course of temperature dependence of attenuation for elastomers A series (see text) [6]; PBT content (wt. %): 1 — 20, 2 — 30, 3 — 60, 4 — 70, 5 — 100

częstotliwością — można oczekiwać, że powinny one dostarczać podobnych informacji; zarówno  $E''$  (DMTA), jak i  $\alpha(T)$  świadczą o stratach energii w materiale w trakcie deformacji lub podczas rozchodzenia się ultradźwięków, natomiast  $E'$  (DMTA) i  $v(T)$  charakteryzują sztywność materiału zgodnie z zależnością:

$$v \sim \sqrt{\frac{E'}{\rho}} \quad (1)$$

gdzie:  $\rho$  — gęstość materiału.

Wprawdzie w literaturze, do uzyskania informacji o procesach relaksacyjnych i strukturze materiałów rzadziej wykorzystywano dane  $v(T)$  niż analizę  $\alpha(T)$ , to można jednak oczekiwać [7—14], że zależności  $v(T)$  i  $\alpha(T)$  powinny dostarczać podobnych informacji. Podjęliśmy więc próby określenia właściwości elastomeru (na podstawie modelu dwuwarstwowego) korzystając jedynie z zależności  $v(T)$ .

Jak się wydaje, porównanie wyników obliczeń uzyskanych na podstawie tego modelu z danymi doświadczalnymi może wskazać na jego ograniczenia oraz doprowadzić do wniosków na temat aspektów metodycznych podobnych badań ultradźwiękowych. Z tego powodu do analizy wybraliśmy elastomery termoplastyczne wykazujące bądź dobrą, bądź też złą separację mikrofazową, czego dowodzi, odpowiednio, wyraźny lub rozmyty przebieg temperaturowych zależności charakteryzujących propagację fal ultradźwiękowych [4, 7].

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Charakterystyka próbek

Elastomery zsyntetyzowano w sposób opisany w [3, 4] używając poli(tereftalanu butylenu) (PBT, segment sztywny) oraz, jako segmentu giętkiego, poli(1,2-oksypropylenu) (PO3) (seria A) lub dimeryzowanego kwasu tłuszczowego (DFA) (seria B). W zależności od procento-

Tabela 1. Charakterystyka próbek  
Table 1. Characteristic of samples

	Segment giętki	Założona zawartość segm. sztyw., % mas.	Zawartość fazy kryst., %	Obliczona zawartość segm. sztywn., % mas.
<b>Seria A</b>	<b>PO3</b>			
A20		20	33 (7)	(65)
A30		30	43 (11)	30 (75)
A40		40	46 (17)	50 (82)
A50		50	42 (21)	48 (85)
A60		60	39 (24)	52 (87)
A70		70	41 (29)	67 (88)
A80		80	40 (32)	85 (96)
<b>Seria B</b>	<b>DFA</b>			
B26		26	19 (5)	32
B45		45	31 (14)	38
B50		50	36 (18)	50
B64		64	44 (28)	58

<sup>\*)</sup> Zawartość fazy krystalicznej w częściowo krystalicznym PBT na podstawie badań DSC [3, 4]. Wartości bez nawiasów wyrażają zawartość fazy krystalicznej w odniesieniu do zawartości PBT w elastomerze; wartości podane w nawiasach odnoszą się do zawartości krystalicznego PBT w elastomerze.

<sup>\*\*)</sup> Wartości  $w_{i, \text{obl}}$  bez nawiasów w przypadku serii A uzyskano w procesie dopasowania wyników doświadczalnych i otrzymanych zgodnie z układem równań (5)—(11) przyjmując jako fazę giętką elastomer A20 (por. dalszy tekst); wartości w nawiasach otrzymano przy założeniu, że stanowi ją układ PO3-TTM; w odniesieniu do serii B przyjęto układ DFA-BD.

wej zawartości segmentów sztywnych ( $w_h$ ) odpowiednie próbki zostały oznaczone jako  $A-w_h$  i  $B-w_h$ . Ponieważ oligomer PO3 nie wykazuje maksimum tłumienia w stosowanym przedziale temperatury [7], a faza giętka zawiera sekwencje tereftalanowe zmieniające właściwości PO3, przyjmowaliśmy więc, że lepszym modelem fazy giętkiej jest nieelastomeryczny polimer nazwany PO3-TTM zawierający równomolowe zawartości sekwencji oligoeterowych (PO3) i tereftalanowych (TTM) (seria A) lub nieelastomeryczny materiał utworzony z DFA i fragmentów butanodiolowych nazywany dalej DFA-BD (seria B) [7] (tabela 1).

### Metodyka pomiarów

Pomiary prędkości ultradźwięków przeprowadzono przy użyciu defektoskopu „Unipan 410” podczas ogrzewania z szybkością  $30^\circ\text{C}/\text{h}$ , po uprzednim schłodzeniu próbek do temperatury  $-40^\circ\text{C}$  (częstotliwość ultradźwięków 6 MHz). Przyjęto przy tym następujące oznaczenia prędkości:  $v_h = v(\text{PBT})$  i  $v_s = v(\text{PO3-TTM})$  w serii A oraz  $v_h = v(\text{DFA-BD})$  w serii B. Postać i wymiary krystalitów PBT w elastomerach oceniano za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego „Nikon Eclipse E600” (Japonia) używając folii grubości ok. 10–20  $\mu\text{m}$  [stopionych, a następnie schładzanych do temperatury pokojowej gwałtownie (ang. *quench*) lub z kontrolowaną szybkością ( $50^\circ\text{C}/\text{h}$ )].

### WYJAŚNIENIE ZNACZENIA UŻYWANYCH SYMBOLI ORAZ METODYKA OBLICZEŃ

W niniejszym tekście korzystamy z następujących symboli (indeks  $h$  dotyczy zawsze fazy sztywnej, indeks  $s$  — fazy giętkiej):  $m_h$ ,  $m_s$ ,  $\rho_h$ ,  $\rho_s$  — odpowiednio masa i gęstość,  $S$  — przekrój poprzeczny próbki,  $w_h$  — udział masowy PBT w elastomerze.

Zależności między tymi wielkościami są następujące:

$$w_h = m_h / (m_h + m_s) \quad (2)$$

$$m_h = \rho_h S l_h \quad (3)$$

$$m_s = \rho_s S l_s \quad (4)$$

gdzie:  $l$  — droga fali ultradźwiękowej w danej fazie.

Przekształcając powyższe równania otrzymujemy:

$$\frac{(w_h^{-1} - 1)\rho_h}{\rho_s} = \frac{l_s}{l_h} = k \quad (5)$$

W przypadku fali ultradźwiękowej rozchodzącej się w dwuwarstwowej próbce (rys. 1) można napisać także poniższe równania:

$$t_s = \frac{l_s}{v_s} \quad (6)$$

$$t_h = \frac{l_h}{v_h} \quad (7)$$

$$t = t_s + t_h \quad (8)$$

$$l = l_s + l_h \quad (9)$$

$$v = \frac{l}{t} \quad (10)$$

gdzie:  $t$  oraz  $v$  oznaczają, odpowiednio, czas rozchodzenia się i prędkość fali ultradźwiękowej w poszczególnych warstwach i w hipotetycznej próbce elastomeru (bez indeksów).

Z równań (5)—(10) otrzymuje się wyrażenie na prędkość ultradźwięków w elastomerze traktowanym jako dwuwarstwowa próbka:

$$v = \frac{(k+1)}{\left[ \left( \frac{k}{v_s} \right) + \left( \frac{1}{v_h} \right) \right]} \quad (11)$$

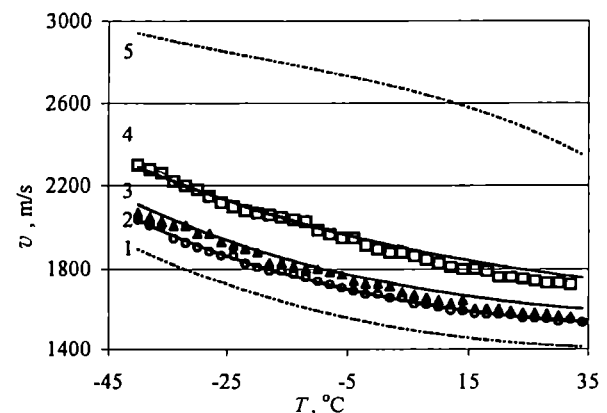
Do obliczeń przyjmowano następujące przybliżone wartości gęstości:

$\rho_h = \rho(\text{PBT}) = 1,3 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_s = \rho(\text{PO3-TTM}) = 1,0 \text{ g/cm}^3$  lub  $\rho_s = \rho(\text{DFA-BD}) = 0,9 \text{ g/cm}^3$ .

Temperaturowe zmiany gęstości zostały tu pominięte, gdyż jak stwierdziliśmy wcześniej [9, 15], rozszerzalność termiczna elastomeru ma niewielki (tj. do 5%) wpływ na prędkość ultradźwięków w elastomerze w dość szerokim zakresie temperatury w pobliżu  $T_g$ .

### WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Do dopasowania doświadczalnych zależności  $v(T)$  polegającego na znalezieniu wartości  $k$  lub, ściślej biorąc,  $w_h$  odpowiadającej wynikom doświadczalnym dotyczącym poszczególnych elastomerów użyto układu równań (5)—(11). Przykłady wyników badań oraz dopasowania w przypadku serii B przedstawiono na rys. 3, a wartości teoretyczne ( $w_h$ ) i uzyskane na podstawie obliczeń wartości  $w_h^{\text{obl}}$  zawiera tabela 1. Wynika z nich przybliżona

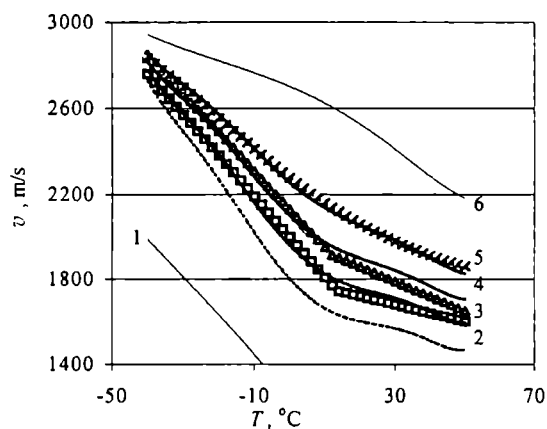


Rys. 3. Porównanie doświadczalnych (punkty) i obliczonych (krzywe) wyników  $v(T)$  w przypadku elastomerów z serii B oraz DFA-BD i PBT; 1 — DFA-BD, 2 — B26, 3 — B45, 4 — B64, 5 — PBT (krzywe ciągłe 2, 3 i 4 — dopasowanie)

Fig. 3. Comparison of experimental (points) and calculated (curves) results of  $v(T)$  for elastomers B series and DFA-BD and PBT; 1 — DFA-BD, 2 — B26, 3 — B45, 4 — B64, 5 — PBT (continuous curves 2, 3 and 4 — fitting)

zgodność wyników pomiarów i dopasowania, tj.  $w_h \equiv w_h^{obl}$ , co wydaje się rezultatem poprawnym, gdy uwzględnimy ok. 5-proc. powtarzalność właściwości zeszytnych elastomerów oraz uproszczony charakter zaproponowanego modelu.

Obserwowane różnice między  $w_h$  i  $w_h^{obl}$  są większe w serii A i znacznie lepsze podobieństwo tych wartości uzyskuje się zawyżając w dopasowaniu zawartość segmentów sztywnych  $w_h$  o ok. 40%, tj. przyjmując  $w_h^{obl} = w_h + 40\%$  (tabela 1, kolumna 5, wartości w nawiasach). Oznacza to oczywiście niemożność zbilansowania zawartości sekwencji estrowych (PBT) i oligoeterowych (PO3) w elastomerze w ramach zakładanego modelu oraz określenia właściwości elastomerów A w ramach dwuwarstwowego modelu na podstawie właściwości PO3-TTM i PBT (ani tym bardziej PO3 i PBT) ze względu na brak „szybkiej składowej” tj. warstwy o dużej prędkości ultradźwięków (PBT). Być może przyczynę różnic w wynikach dopasowania stanowią zasadnicze różnice w budowie chemicznej faz segmentów giętkich — w serii A występują sekwencje oligoeterowe i aromatyczna reszta tereftalanowa, zaś w serii B model zawiera wyłącznie alifatyczne sekwencje dimeryzowanego kwasu tłuszczowego i reszty 1,4-butanodiolu. Rysunek 4 przedstawia wyniki obliczeń dotyczących serii A.



Rys. 4. Porównanie doświadczalnych (punkty) i obliczonych (krzywe) wyników  $v(T)$  w przypadku wybranych elastomerów z serii A oraz PO3-TTM i PBT; 1 — PO3-TTM, 2 — A20, 3 — A30, 4 — A40, 5 — A70, 6 — PBT (krzywe 3, 4, 5 — dopasowanie)

Fig. 4. Comparison of experimental (points) and calculated (curves) results of  $v(T)$  for chosen elastomers A series and PO3-TTM and PBT; 1 — PO3-TTM, 2 — A20, 3 — A30, 4 — A40, 5 — A70, 6 — PBT (curves 3, 4 and 5 — fitting)

Możliwości rozwiązania problemu są następujące:

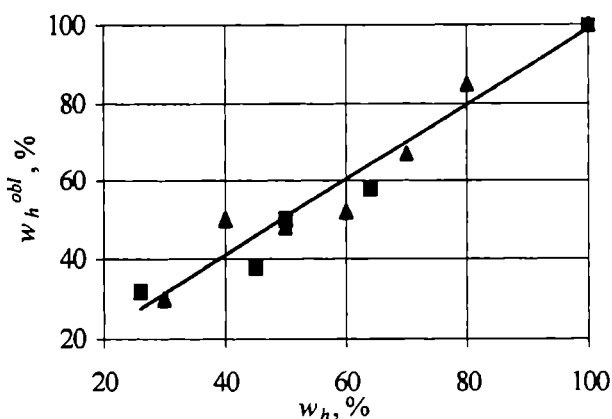
- rezygnacja z przyjętego prostego modelu i poszukiwanie modelu bardziej adekwatnego,
- rozważenie, czy nie należałoby przypisać PBT w elastomerach A większych prędkości,

— rozważenie, czy nie należałoby przypisać fazy giętkiej elastomerów A prędkości większych niż PO3-TTM i jaki układ strukturalny można by przyjąć za model tej fazy.

Jednak powodzenie w dopasowaniu wyników obliczeń i badań serii B oraz potrzeba choćby jakościowego uchwycenia podstawowych (przybliżonych) prawidłowości dotyczących propagacji ultradźwięków w takich heterofazowych układach skłania do zaniechania rozwiązania pierwszego i rozważenia pozostałych możliwości.

Oczywiście z punktu widzenia procesu uzgadniania danych zarówno możliwość druga, jak i trzecia stanowią rozwiązanie czysto formalne. W sensie fizycznym akceptacja tezy drugiej oznaczałaby, że PBT w elastomerach przypisuje się inne właściwości (np. stosunek części amorficznej do krystalicznej) niż homopolimerowi PBT, tj. większe wartości  $v$  i sztywności. Jednakże proste obliczenia opisaną metodą prowadzą do wniosku, że prędkość ta musiałaby wynosić ok. 5000 m/s, czyli w przybliżeniu tyle, ile w przypadku stali. Nierealistyczność tego wyniku każe zdecydowanie odrzucić także i tę możliwość. Wyraźnie wskazuje to, że „szybkiego składnika” należy więc upatrywać w jakiejś postaci fazy giętkiej stosownie do trzeciej z opisywanych propozycji.

Za modelową fazę giętką uznaliśmy więc najbardziej miękką z elastomerów — A20 — czyli układ, w którym mamy do czynienia już z blokową strukturą elastomeru, a więc gdzie przemienne i przypadkowo występują

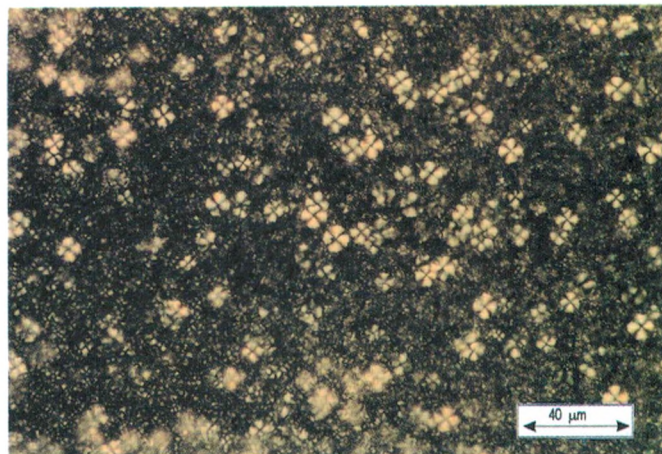


Rys. 5. Porównanie wyników doświadczalnych ( $w_h$ ) z uzyskanymi w procesie dopasowania ( $w_h^{obl}$ ) w przypadku elastomerów z serii A (▲) i B (■); linia ciągła ilustruje zależność:  $w_h = w_h^{obl}$  (wartość  $w_h^{obl}$  stanowią wartości bez nawiasów w tabeli 1); nienarysowane tutaj linie trendu poszczególnych serii są do niej bardzo zbliżone

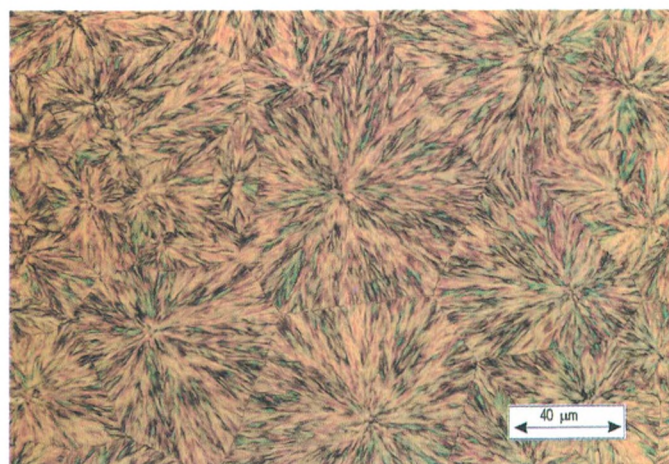
Fig. 5. Comparison of experimental results ( $w_h$ ) with those obtained as a result of fitting ( $w_h^{obl}$ ) for elastomers of series A (▲) and B (■); continuous line illustrates the dependence:  $w_h = w_h^{obl}$  ( $w_h^{obl}$  values are values without parenthesis in table 1); lines of trends of particular series (not printed here) are very close to it



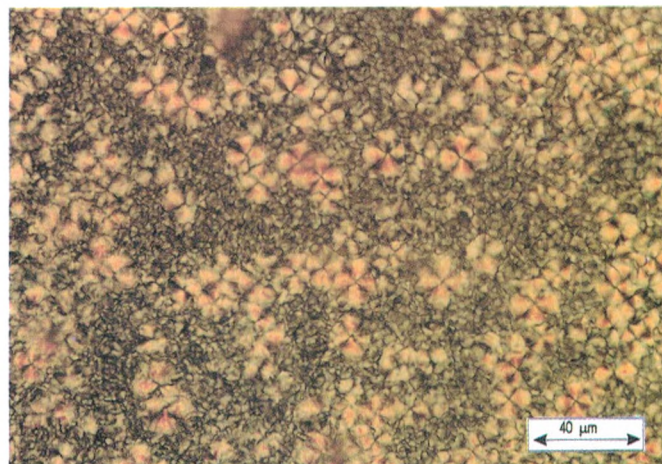
a1)



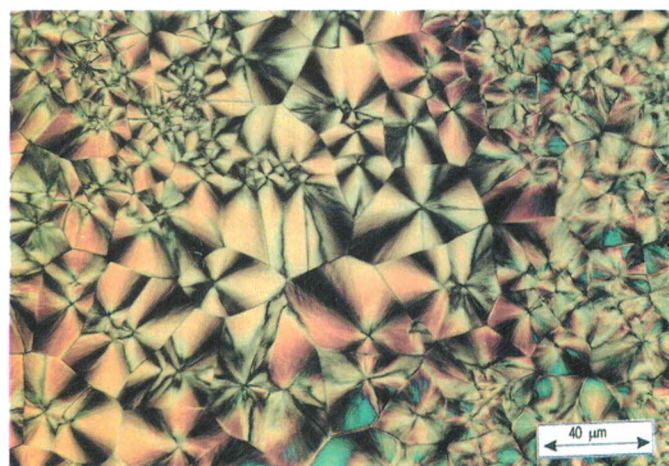
a2)



b1)



b2)



c)

segmenty (bloki) sztywne i giętkie (odpowiednio 20% i 80% całości polimeru w przeliczeniu na substraty). Uzyskuje się w ten sposób liniową zależność  $w_h \equiv w_h^{obl}$  podobnie jak w przypadku serii B (rys. 5). Tutaj  $w_h$  oznacza jak poprzednio teoretyczną zawartość PBT, a  $w_h^{obl}$  „zawartość segmentów giętkich A20” (tabela 1). Ponieważ jednak otrzymane wartości  $w_h$  i  $w_h^{obl}$  są teraz bardzo zbliżone, to jest to wciąż jeszcze równoznaczne ok.

Rys. 6. Wpływ szybkości schładzania próbek B70 (a) oraz A70 (b) na ich strukturę krystaliczną: 1 — powolne schładzanie (50°C/min), 2 — szybkie schładzanie (prędkość zbliżona do stosowanej podczas otrzymywania próbek do badań ultradźwiękowych); PBT (c) — próbka porównawcza

Fig. 6. The effect of cooling velocity of the samples B70 (a) and A70 (b) on their crystalline structure: 1 — slow cooling (50°C/min), 2 — fast cooling (velocity similar to that used during samples forming for ultrasonic investigations); PBT (c) — control sample

20-proc. „niedoborowi” PBT, tzn. zawartości PBT w fazie segmentów giętkich A20. Tak więc próby wyjaśnienia diskutowanych rozbieżności jedynie na podstawie znajomości składu chemicznego elastomerów wydają się skazane na niepowodzenie.

Inne próby wyjaśnienia można by oprzeć na uwzględnieniu różnic w strukturze obydwu serii, np. analizując przypuszczenie, że przyczyną wspomnianego „niedoboru PBT” (a także sztywności układu) są różnice w strukturze cząsteczkowej obydwu mikrofaz lub jednej z nich (m.in. stopień krystaliczności PBT, postać i wymiary krystalitów, powiązania między lamelami) oraz budowa chemiczna lub długość łańcuchów giętkich.

Sugestia taka wynika z analizy danych DSC zawartych w tabeli 1 — w przypadku serii A wzrostowi stopnia krystaliczności fazy segmentów sztywnych nie towarzyszy wzrost zawartości fazy krystalicznej liczony w odniesieniu do elastomeru, wyraźny w przypadku serii B.

Różnice w strukturze obydwu serii określiliśmy metodą mikroskopową, badając próbki schładzane z różną szybkością. Zbadane przez nas uprzednio postacie kryształów PBT w serii B określiliśmy [5, 6] jako sferolity [16] o zależnych od zawartości segmentów sztywnych wymiarach wynoszących od 20 do 90  $\mu\text{m}$ . Zmniejszenie zawartości tych segmentów do ok. 50% powoduje także wykształcenie się odmiennych struktur krystalicznych o charakterze dendrytycznym. Podobny obraz krystalizacji i wymiary sferolitów obserwowaliśmy również w przypadku powoli schładzanych próbek elastomerów z serii A (rys. 6). Czas schładzania próbek A70 i B70 był wystarczająco długi aby otrzymać podobny stopień krystaliczności wspólnego składnika, jakim jest PBT. Szybsze schładzanie powoduje powstanie bardziej drobnoziarnistej struktury w serii B niż w serii A (rys. 6a2 i 6b2), świadczy to o nieco lepszej separacji mikrofazowej w elastomerach A.

Jak wiadomo [17–19], skłonność do separacji faz charakteryzowana parametrem oddziaływań wzajemnych ( $\chi_{12}$ ) rośnie ze wzrostem ciężarów cząsteczkowych; jak wynika z porównania długości segmentów PO3 i DFA, elastomery A powinny więc wykazywać nieco lepszą separację mikrofazową. Od wartości tego parametru zależy również grubość warstwy granicznej [17] między składnikami 1 i 2. Nie jest ona wprawdzie uwzględniana w prezentowanym uproszczonym modelu, trudno jednakże twierdzić, że przyczyny poprzednio omawianych trudności są uwarunkowane jedynie różnicami budowy fazy sztywnej.

Inną możliwość interpretacji wyników badań ultradźwiękowych — chociaż również opartą na różnych formach separacji mikrofazowej — stwarzają wyniki badań autorów pracy [12]. Obserwowali oni analogiczne efekty (tj. zmiany prędkości i tłumienia) w badaniach wtryskiwanych lub prasowanych próbek PE/PS o jednakowym składzie. Dwuwarstwowe próbki prasowane wykazywały mniejszą prędkość niż wtryskiwane, tzn. zaobserwowano podobne relacje jak między naszą hipotetyczną próbką dwuwarstwową a rzeczywistym elastomerem. W badaniach tych stwierdzono charakterystyczną różnicę w tłumieniu obydwu rodzajów próbek, mianowicie próbki tłumiące słabiej wykazują większą prędkość i odwrotnie (co wydaje się typowe w badaniach ultradźwiękowych w ogóle). Taką relację obserwowaliśmy też poprzednio w naszych pracach [7, 9].

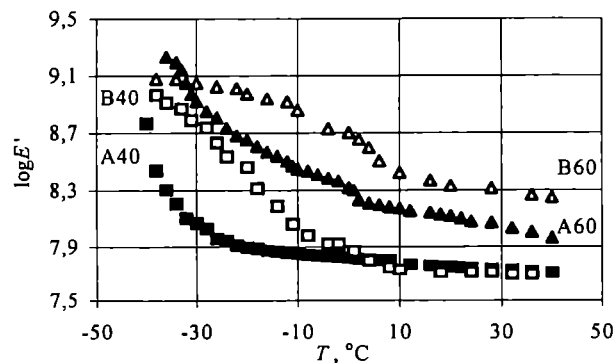
Warto podkreślić, że w badaniach specjalnej dwuwarstwowej próbki PO3-TTM/PBT zawierającej 50% segmentów sztywnych, tj. o składzie takim jak elastomer A50, uzyskaliśmy wyniki tłumienia i prędkości zbliżone do wyników charakterystycznych w przypadku elasto-

merów o mniejszej zawartości segmentów sztywnych, tj. ok. A20–A30 [7]. Dowodzi to, że sieć rzeczywistego elastomeru (z choćby tylko częściowo powiązanymi między sobą domenami) wykazuje większą sztywność oraz elastyczność (rozumianą jako zdolność do powrotu po odkształceniu) niż odpowiadająca jej składem chemicznym próbka dwuwarstwowa (lub modelowa).

Stosownie do obserwacji autorów [12] i naszych, sugeruje to, że próbki B są bardziej zbliżone do wtryskiwanych, a próbki A do prasowanych (czyli bardziej „dwuwarstwowe”). Wydaje się to zrozumiałe, ponieważ długość PO3 jest ok. dwukrotnie większa niż DFA. Tak więc i te argumenty przemawiają za tym, że obydwa typy elastomerów mają nieco różny stopień separacji fazowej, a w świetle stwierdzonego w badaniach optycznych podobieństwa fazy sztywnej (krystalicznej) należy wnioskować, że mają one także różną strukturę fazy segmentów giętkich.

W konsekwencji, przyczyn konieczności użycia elastomeru A20 jako modelu fazy giętkiej również należałoby upatrywać w różnicach strukturalnych fazy giętkiej obydwu serii. W poszukiwaniu dalszego dowodu słuszności propozycji wprowadzenia elastomeru A20 jako modelu fazy giętkiej zamiast PO3-TTM zauważmy ponadto, że można to interpretować zgodnie z zależnością (1) jako oznakę znacznie większej sztywności elastomeru (zwiększenie  $E'$ ) a nie różnic w gęstości ( $\rho$ ) związanej z rozszerzalnością [15].

W ważnym z punktu widzenia badań ultradźwiękowych przedziale temperatury ( $-40^{\circ}\text{C}$ — $+40^{\circ}\text{C}$ ), fakt ten rzeczywiście potwierdziliśmy w badaniach DMTA, gdzie wykazano, że elastomery B wykazują w tym przedziale większe wartości  $E'$  niż elastomery typu A o takim samym składzie (rys. 7). Ponownie wskazuje to, że sieć elastomeru (np. typu A i B) może mieć inne właściwości mechaniczne niż odpowiadająca jej składem chemicznym dwuwarstwowa próbka modelowa. Jest to nie-

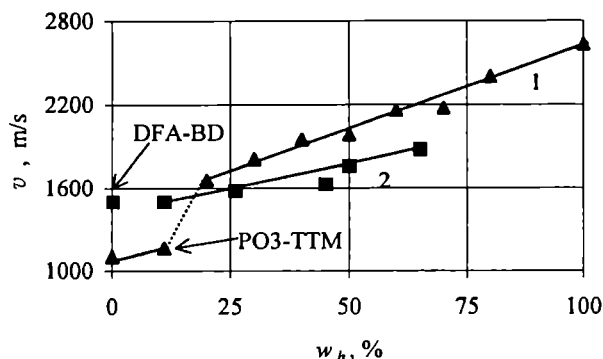


Rys. 7. Porównanie przebiegu zależności modułów zachowawczych ( $E'$ ) elastomerów A40 i B40 oraz A60 i B60 od temperatury

Fig. 7. Comparison of the course of the dependence of storage modulus ( $E'$ ) of elastomers A40 and B40 as well as A60 and B60 on temperature

sprzeczne z obserwacjami Armana i współpr. [12] i świadczyłyby o tym, że obydwie typy elastomerów mają odmienną strukturę fazy segmentów giętkich (w sensie ich zdolności do oddziaływań z domenami segmentów sztywnych i wynikającej stąd zdolności do separacji fazowej).

Na poparcie tego możemy wskazać, że pojawienie się właściwości elastomerowych w materiałach typu A objawia się jako gwałtowny skok w obszarze zawartości PBT ok. 20% [3]. Ten skok może być skorelowany z wyraźną zmianą prędkości ultradźwięków zarejestrowaną w niniejszej pracy przy przejściu od próbki PO3-TTM do elastomeru A20 (rys. 3, 4 i 8). Powiązanie takie jest często kojarzone z utworzeniem wystarczająco rozciąglej sieci perkolacyjnej w takim znaczeniu, jak to podaje Zallen [20] i co objawia się gwałtownymi zmianami właściwości mechanicznych. W przypadku materiałów serii B (rys. 4 i 8) zmiana ta (przejście od DFA-BD do elastomeru B26) jest zdecydowanie mniejsza.



Rys. 8. Zależność prędkości ultradźwięków ( $v$ ) od składu chemicznego badanych próbek ( $w_h$ ); 1 — seria A i materiał PO3-TTM, 2 — seria B i materiał DFA-BD

Fig. 8. The dependence of ultrasounds velocity ( $v$ ) on chemical composition of investigated samples ( $w_h$ ); 1 — series A and PO3-TTM material, 2 — series B and DFA-BD material

#### PODSUMOWANIE

Analiza zależności prędkości ultradźwięków od temperatury [ $v(T)$ ] w polimerach dostarcza informacji zbliżonych do otrzymywanych zazwyczaj w badaniach tłumienia [ $\alpha(T)$ ].

W dwufazowych elastomerach multiblokowych zależności  $v(T)$  można powiązać z zawartością segmentów sztywnych w materiale w ramach prostego dwufazowego modelu elastomeru. Model ten należy jednak uznać za przypadek graniczny w uproszczonym traktowaniu struktury podobnych elastomerów, ze względu na ich skomplikowaną budowę morfologiczną i różny stopień separacji mikrofazowej.

Zarejestrowane w omówionych powyżej badaniach prawidłowości wydają się spójne z informacjami uzyskanymi innymi metodami oraz ilustrują zarówno możliwości, jak i pewne ograniczenia metody ultradźwiękowej, a także trudności w interpretacji takich danych.

Praca była częściowo finansowana przez Komitet Badań Naukowych (program BW/RKH 2000).

#### LITERATURA

- Pietkiewicz D., Roslaniec Z.: *Polimery* 2000, 45, 69.
- Holden G., Legge N. R., Quirk R. P., Schroeder H. E.: „Thermoplastic Elastomers”, Hanser Publisher, Nowy Jork 1996.
- Słonecki J.: „Struktura i niektóre właściwości kopolio(estroeterów)”, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1992 i literatura tam cytowana.
- El Fray M., Słonecki J.: *Angew. Makrom. Chem.* 1996, 234, 103.
- El Fray M., Słonecki J., Broza G.: *Polimery* 1997, 42, 35.
- El Fray M., Słonecki J.: *Polimery* 1996, 41, 214.
- Lembicz F., Majszczyk J., Słonecki J., El Fray M.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1998, B37, nr 2, 161.
- Lembicz F., Majszczyk J., Słonecki J., El Fray M.: „Block Copolymers” (red. Balta C., Roslaniec Z.), Marcel&Dekker, Nowy Jork 2000, str. 251—265.
- Lembicz F., El Fray M., Słonecki J.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, 280/281, 54.
- Lembicz F.: *Polimery* 2000, 45, 536.
- Hartmann B.: „Acoustic Properties” w „Encyclopedia of Polymer Science and Technology” (red. Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G., Menges G.), tom 1, Wiley 1985, str. 131—160.
- Arman J., Lahrouni A., Monge Ph.: *Eur. Polym. J.* 1986, 22, 995.
- Sahnoune A., Massines F., Piche L.: *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 1996, 34, 341.
- Alig I., Tadjbaksch S., Zossel A.: *J. Polym. Sci.: Part B Polym. Phys.* 1998, 36, 10.
- Lembicz F., El Fray M., Słonecki J.: *Elastomery* 2000, 4, nr 4, 27.
- Piórkowska E.: *Polimery* 2001, 46, 323.
- Królikowski W.: „Polimerowe materiały specjalne”, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1998.
- Galina H.: „Fizykochemia polimerów”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1998.
- Van Krevelen D. W.: „Properties of Polymers”, Elsevier, Amsterdam 1997.
- Zallen R.: „Fizyka ciał amorficznych”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.

Otrzymano 30 XI 2000 r.  
Wersja skorygowana 3 IX 2001 r.