

P O L I M E R Y

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

RYSZARD UKIELSKI

Politechnika Szczecińska

Katedra Włókien Chemicznych i Chemii Fizycznej Polimerów

ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

Wpływ długości bloków poliamidowego i polieterowego na strukturę i właściwości elastomeru poli[(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(oksytetrametylen)-*blok*-(laurinolaktam)]

THE EFFECT OF POLYAMIDE AND POLYETHER BLOCKS' LENGTHS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLY[(TETRAMETHYLENE TEREPHTHALATE)-*BLOCK*-(OXYTETRAMETHYLENE)-*BLOCK*-(LAUROLACTAM)] ELASTOMER

Summary — The ternary multiblock system — terpoly(ester-*b*-ether-*b*-amide) TPEEA with the following chemical structure: poly[(tetramethylene terephthalate)-*blok*-(oxytetramethylene)-*blok*-(laurinolactam)] marked as -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)-_n has been obtained. This is a system in which the third component, PBT block in this case, characterized with properly chosen molecular weight is dissolved in PA12 blocks hard phase and partially dissolved in PTMO blocks soft phase. The effect of the changes of PA12 and PTMO blocks lengths on the structure and phase separation of TPEEA obtained has been determined with using DSC, DMTA and WAXS methods (tables 2 and 3, Fig. 1—6). The significant effect of intermediate phase on the elastomer characteristics as well as important influence of this phase composition on the thermal properties of the continuous phase and separation degrees of hard and soft phases have been confirmed. It has been stated the composition and part of intermediate phase determine many application features of TPEEA (table 5) and first of all decide about high flexible properties of the product. It has been proved that PBT as a third component introduced into the diblock system (PA-*b*-PTMO)_n in some conditions ($M_{n,PA12} > 2000$, $1000 < M_{n,PTMO} < 1400$, $DP_{PBT} < 7$) plays a role of the elastomer structure stabilizer as a compatibilizer on the domain — matrix border.

Key words: elastomer, terpoly(ester-*b*-ether-*b*-amide), multiblock polymer, flexible and hard blocks, phase structure, mutual solubility of the components, application properties.

Do grupy termoplastycznych elastomerów (TPE) zalicza się te kopolimery multiblokowe typu $-(A_xB_y)_n-$, które mają niejednorodną, heterofazową budowę wewnętrzną. Są to układy polimerowe, których struktura

wynika z bardzo różnorodnych, mało poznanych oddziaływań międzycząsteczkowych, międzysegmentowych i międzyfazowych. Makrocząsteczka blokowych elastomerów składa się z rozmieszczonych przemiennie

bloków (segmentów) giętkich i sztywnych. Bloki te różnią się zasadniczo właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Bloki giętkie są zdolne do utworzenia ciągłej matrycy nazywanej zwykle fazą miękką. Bloki sztywne, na skutek agregacji, tworzą domeny stanowiące fazę twardą, z reguły rozproszoną. Podział fazowy w kopolimerach blokowych jest ograniczony do wymiarów makrocząsteczki (wymiar koloidalny); wynika to z połączenia ze sobą wiązań chemicznych składników bloku nie wykazujących wzajemnej tolerancji termodynamicznej (wzajemnie nierozpuszczalnych). Wiązania te uniemożliwiają całkowitą fizyczną separację, taką jaka ma miejsce w prostej mieszaninie. O tego rodzaju układzie można powiedzieć, że występuje w nim lokalna segregacja, zwana separacją mikrofazową. Taki heterofazowy system jest wyjątkowy ze względu na fakt, że struktura rozproszonych domen wykazuje termodynamiczną stabilność w stanie rozproszenia [1—5]. Zatem jest to układ mikrofazowy, w którym domeny stanowią węzły przestrzennej sieci polimeru.

Ważną i pożądaną cechą elastomerów multiblokowych stanowi wzajemna nierozpuszczalność bloków zależna od ich budowy chemicznej i ciężaru cząsteczkowego. Cecha ta decyduje o doborze bloków stosowanych do produkcji blokowych TPE. Sumując powyższe można stwierdzić, że charakterystyczne właściwości blokowych TPE są następstwem ich specyficznej budowy — molekularnej (mikrostruktury) i fazowej (nanostruktury^{*)}). Ogólna charakterystyka elastomerów blokowych została przedstawiona w kilku publikacjach przeglądowych [2, 3, 7, 9—11]. Aby kopolimer blokowy był elastomerem termoplastycznym o dobrych właściwościach musi spełnić trzy nierozłączne warunki:

— ściśle określone różnice w budowie chemicznej bloków, tak by został spełniony termodynamiczny warunek rozdziału faz oraz aby temperaturowe widmo modułu Younga charakteryzowało się szerokim "plateau" elastyczności;

— odpowiedni skład fazowy układu, zależny od rodzaju bloków i ich wymiarów, odpowiedzialny za cechy wysokoelastyczne kopolimeru;

— odpowiednie rozproszenie faz (mikroseparacja) oraz właściwa gęstość połączeń międzyfazowych warunkująca stabilizację nanostruktury.

Warunki te spełnia niewiele kopolimerów blokowych.

^{*)} Tradycyjnie, do polimerów blokowych stosuje się pojęcia mikrostruktury i mikroseparacji fazowej. Autorowi wydaje się, że pojęcie mikroseparacji przyjęło się w literaturze światowej i odnosi się do segregacji lokalnych, natomiast pojęcie mikrostruktury jest przypisane do wielkości mikroskopowych (wymiaru meru). Zastąpienie pojęcia mikrostruktury słowem mikrostruktura jest oczywiście błędne. Z kolei określenie "makrostruktura" wiąże się z homopolimerami, a w kopolimerach blokowych makroseparacja jednego ze składników nie jest możliwa. Dlatego w przypadku kopolimerów blokowych najlepiej będzie posługiwać się pojęciem nanostruktury (wymiar ~10 nm). Najdokładniej charakteryzowałoby ten stan strukturalny pojęcie "mezostruktura", jednak jest ono zarezerwowane dla struktury ciekłokrystalicznej.

Uwzględniając budowę chemiczną makrocząsteczek jako kryterium klasyfikacji, do grupy szeroko stosowanych elastomerów zalicza się [2, 7, 9, 10, 12] mieszaniny polimerowe, di- i triblokowe kopolimery (typu AB i ABA) dienowo-styrenowe i etylenowo-propylenowe oraz kopolimery multiblokowe $-(AB)_n-$, takie jak kopolimery eterowo-uretanowe i estrowo-uretanowe lub uretanowo-mocznikowe (PUE), kopolimery estrowo-eterowe (PEE) oraz kopolimery eterowo-amidowe (PAE).

W ostatnim ćwierćwieczu wyjaśniono wiele aspektów mikro- i nanostruktury tych elastomerów. Szczegółowo przebadano wpływ budowy chemicznej i fizycznej poszczególnych bloków na właściwości relaksacyjne, strukturę oraz separację mikrofazową elastomerów multiblokowych w kopolimery (estrowo-eterach) [13—33], poliuretanach [3, 7, 8, 34—37] oraz w kopolimery (etero-*b*-amidach) [2, 3, 5, 38—42]. W przypadku elastomerów PEE zaproponowano odmienny niż w odniesieniu do PUE i PAE model struktury nadcząsteczkowej. Mianowicie, PUE i PAE mają dobrze wykształconą fazę amorficzną, duży udział międzyfazy oraz fazę pseudokrystaliczną lub semikrystaliczną [4, 5, 34, 35, 37], natomiast w elastomerach PEE faza amorficzna stanowi mieszaninę oligoeteru i krótkich sekwencji oligoestrowych, zawartość międzyfazy jest niewielka, a faza krystaliczna ma charakter sferolityczny i jest względnie wolna od defektów sieci [13, 14, 16—22]. Jak już wspomniano, warunkiem koniecznym powstania struktury fazowej jest niezgodność termodynamiczna składników układu, objawiająca się niezdolnością do utworzenia homogenicznego roztworu tych składników i powodująca separację fazową. Segregację w prostym układzie dwuskładnikowym można opisać za pomocą zmiany swobodnej entalpii rozpuszczania (ΔG_{Sol}).

$$\Delta G_{Sol} = \Delta H_{Sol} - T\Delta S_{Sol} \quad (1)$$

gdzie: ΔG_{Sol} i ΔS_{Sol} — odpowiednio zmiana entalpii i entropii układu związana z rozpuszczaniem.

Termodynamicznym warunkiem rozdziału faz (wzajemnej nierozpuszczalności) jest, jak wiadomo, dodatnia zmiana entalpii swobodnej rozpuszczania układu: $\Delta G_{Sol} > 0$. Jeżeli stopień polimeryzacji (DP) składników kopolimeru blokowego jest duży, to ΔS_{Sol} (różnica między entropią konformacji i translacji makrocząsteczek w odpowiednich homopolimerach a tą entropią w układzie) dąży do zera, a za rozpuszczalność odpowiedzialna jest tylko entalpia (ciepło) rozpuszczania. Wyraża się ją stosunkiem różnicy energii oddziaływań między makrocząsteczkami różnych polimerów tworzących układ (np. A z B) (energia adhezji) do energii oddziaływań tych makrocząsteczek w homopolimerach (A z A lub B z B, energia kohezji) będących składnikami rozpatrywanego układu. Charakteryzuje się ją za pomocą współczynnika oddziaływań Flory'ego—Hugginsa (χ) (część iloczynu χN gdzie N — całkowity stopień polimeryzacji):

$$\Delta H_{Sol} = R \cdot T \cdot f_A \cdot f_B \cdot \chi_{AB} \quad (2)$$

gdzie: R — uniwersalna stała gazowa, T — temperatura w K , f_A i f_B — udziały objętościowe składnika A i B .

lub różnicy parametrów rozpuszczalności Hildebranda (δ):

$$\Delta H_{Sol} = V(\delta_A - \delta_B)^2 f_A \cdot f_B \quad (3)$$

gdzie: V — całkowita objętość roztworu ($A + B$), f_A i f_B — jak w równaniu (2).

Ta sytuacja zaczyna się komplikować, gdy odejdziemy od prostego układu polimerów amorficznych. W polimerach krystalizujących na zmianę entalpii swobodnej rozpuszczania wpływać będzie bowiem dodatkowo ciepło topnienia [43, 44]. Jeżeli rozdział fazowy dotyczy fragmentów makrocząstek o różnej budowie chemicznej — jak to ma miejsce w kopolimerach multiblokowych — wówczas należy jeszcze uwzględnić zmiany entalpii swobodnej związane z powstaniem lub dysocjacją agregatu (domeny). Zatem, zmiana entalpii swobodnej takiego układu (ΔG) będzie sumą zmiany entalpii swobodnej rozpuszczania (ΔG_{Sol}) i zmiany entalpii swobodnej uporządkowania (ΔG_{aggr}) lub wyrwania makrocząstek z domen ($\Delta G = \Delta G_{Sol} + \Delta G_{aggr}$) [1, 4].

Należy też uwzględnić fakt występowania w kopolimerach multiblokowych rozmytej warstwy granicznej, nazywanej warstwą przejściową lub międzyfazą (ang. *interphase*). W tym przypadku ciepło rozpuszczania ΔH_{Sol} , będące w określonych warunkach odwrotnością entalpii agregacji ($-\Delta H_{aggr}$), musi być pomniejszone o udział stabilnej międzyfazy (f_{intph}) [45, 46]. Umieszczenie w warstwie międzyfazowej chemicznych wiązań międzyblokowych (ΔS_{intph}), przemieszczenie jednych bloków (A) do wewnątrz tworzącego się agregatu (ΔS_A) oraz usunięcie innych (B) na zewnątrz (ΔS_B), wiąże się ze zmianą entropii rozpuszczania ($\Delta S_{Sol} = \Delta S_{intph} + \Delta S_A + \Delta S_B$). Te trzy wielkości entropowe zależą od udziałów i stopnia polimeryzacji bloków, od wymiarów i morfologii tworzących się domen oraz od odległości między nimi [1, 47, 48].

Opisane zależności jeszcze bardziej komplikują się, gdy w układzie występuje trzeci składnik. Możliwe są wtedy różne kombinacje oddziaływań i wzajemnej rozpuszczalności bloków zależne od ciężaru cząsteczkowego i udziału tego składnika, np.:

— trzeci blok jest nierozpuszczalny w dwóch pozostałych i tworzy nowe struktury fazowe;

— jest on częściowo rozpuszczalny w jednym i nierozpuszczalny w drugim bloku, może zmienić właściwości fazy, w której się częściowo rozpuszcza, i prawdopodobnie może tworzyć nowe struktury fazowe;

— jest całkowicie rozpuszczalny w jednym i nierozpuszczalny w drugim bloku, zmieniając właściwości fazy, w której się rozpuszcza;

— jest częściowo rozpuszczalny w dwóch pozostałych blokach, może powiększać obszar przejściowy i może zmienić właściwości faz, w których się częściowo rozpuszcza;

— jest całkowicie rozpuszczalny w jednym i częściowo rozpuszczalny w drugim bloku, zmienia właściwości fazy, w której się rozpuszcza, oraz prawdopodobnie wpływa na właściwości całego układu;

— jest całkowicie rozpuszczalny w dwóch pozostałych blokach, zmienia właściwości obu faz, może zniszczyć strukturę dwufazową.

Z rozważań termodynamicznych wynika, że otrzymanie roztworu rzeczywistego polimerów, czyli $\Delta G_{Sol} < 0$ (rozpuszczalność składników układu na poziomie cząsteczkowym), może nastąpić tylko wówczas gdy:

a) $\Delta S_{Sol} > 0$ — tj. w przypadku, gdy ciężary cząsteczkowe składników są odpowiednio małe;

b) $\Delta H_{Sol} \approx 0$ i $\Delta H_{Sol} < T\Delta S_{Sol}$ — tj. gdy ciepło rozpuszczania jest niewielkie i mniejsze od składowej entropowej, czyli wówczas, gdy składniki mają podobną do siebie budowę chemiczną;

c) $\Delta S_{Sol} < 0$ — tj. w przypadku gdy podczas rozpuszczania wydziela się ciepło (zjawisko takie jest następstwem oddziaływań międzycząsteczkowych [49, 50]).

Wzajemna rozpuszczalność bloków może być oceniana na podstawie stopnia zmętnienia [51, 52], niejednorodności w obrazach mikroskopowych [53, 54], występowania więcej niż dwu wartości temperatury przemian fizycznych [55], parametrów rozpuszczalności [44, 56], stałości lub wzrostu temperatury zeszklenia T_g , obniżenia temperatury topnienia T_m [57, 58] itp.

Na podstawie powyższych teoretycznych przesłanek, dotychczasowego własnego dorobku w dziedzinie syntezy blokowych kopolimerów estrowo-eterowych [28—30, 59—63] oraz doświadczenia w badaniach procesów relaksacyjnych w układach multifazowych [32, 33] zrodził się pomysł otrzymania nieznanego dotychczas multiblokowego elastomeru poli(estrowo-*b*-eterowo-*b*-amidowego) TPEEA, tj. terpolimeru typu $(A_x B_y C_z)_n$ lub $[(A_x B_y)(A_x C_z)]_n$. Przewidując występowanie korzystnych oddziaływań wewnątrzcząsteczkowych w takim trójskładnikowym układzie, założono możliwość uzyskania nowego typu polimerów o specyficznych cechach, otrzymanego na podstawie poliamidu, polieteru i poliesteru w wyniku blokowej polimeryzacji kondensacyjnej w stanie stopionym. Układ trzech bloków stwarza większe możliwości regulowania oczekiwanych (pożądanych) cech na drodze zmiany składu ilościowego lub preferencyjnego łączenia segmentów oraz ułatwia proces syntezy.

Punktem wyjściowym otrzymywania TPEEA była typowa synteza blokowego kopolimeru (estrowo-*b*-eteru) z tereftalanu dimetylowego, butanodiolu i α, ω -diolu oligo(oksytetrametylenowego) o c. cz. ok. 1000 g/mol, do której wprowadza się dodatkowo oligoamid z dwiema końcowymi grupami karboksylowymi. Można zatem przyjąć, że synteza multiblokowego poli(estrowo-*b*-etero-*b*-amidu) polega na głębokiej modyfikacji kopolimeru (estrowo-*b*-eteru) di-karboksylowym blokiem amidowym [64—69] lub odwrotnie — kopolimeru (etero-*b*-amidu) blokiem estrowym. Na podstawie dostępnych informacji dotyczących budowy

mikro- i nanostrukturalnej elastomerów oraz rozpuszczalności poszczególnych bloków, do badań jako terpoli(estro-*b*-etero-*b*-amid), czyli $-(PE-b-PO-b-PA)_n-$, wytypowano poli[(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(oksytetrametylen)-*blok*-(laurynolaktam)], czyli $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$.

Jest to układ polimerowy, w którym trzeci składnik, w tym przypadku blok PBT, zgodnie z wartościami parametrów rozpuszczalności [3, 44, 70] powinien być rozpuszczalny w fazie bloków PA12 (twardej) i częściowo rozpuszczalny w fazie bloków PTMO (miękkiej). Zatem powinien on spełniać rolę stabilizatora nanostruktury jako kompatybilizator na granicy domena/matryca.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przedmiot badań

Synteza bloku amidowego PA12 i terpolimeru $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$ zostały dokładnie opisane przez autora w publikacjach [64–68]. Koncepcja niniejszej pracy zakłada badania związane ze zmianami długości bloków PA12 i PTMO. Wpływ zmiany stopnia polimeryzacji (ciężaru cząsteczkowego) bloku PBT na właściwości produktu opisano wcześniej [68, 71, 72].

Metody badań

Pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) prowadzono za pomocą kalorymetru firmy "Perkin-Elmer" (DSC-2), stosując szybkość ogrzewania i chłodzenia 10 deg/min w zakresie od -120°C do temperatury o 50°C wyższej od temperatury topnienia fazy krystalicznej TPEEA. Stosowano procedurę grzanie—chłodzenie—grzanie, poddając analizie próbki o jednakowej historii termicznej.

W badaniach metodą dynamicznej mechanicznej analizy termicznej (DMTA) wykorzystano "Viscoelastometer Rheovibron" model DDV-II-c; warunki pomiarów: częstotliwość 35 Hz, temp. od -100°C do temperatury topnienia próbki, szybkość ogrzewania 10 deg/min.

Pomiary metodą szerokokątowej spektroskopii rentgenowskiej (WAXS) prowadzono za pomocą dyfraktometru "Geiger Flex" firmy Rigaku-Denki, z goniometrem szerokokątowym. Stosowano promieniowanie miedziowe CuK_α o długości fali $1,54 \text{ \AA}$, monochromatyzowane niklem. Dyfrakcję rejestrowano w zakresie kątów 2Θ od 5° do 38° z szybkością $2^{\circ}/\text{min}$, w temperaturze pokojowej.

Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu (w tym również odkształcenia trwałego i histerezy naprężenie—odkształcenie) stosowano maszynę wytrzymałościową "Instron TMM". Pomiary naprężenia przy rozciąganiu σ_r , wydłużenia przy zerwaniu ϵ i naprężenia na granicy plastyczności σ_{pl} , prowadzono w warunkach szybkości wydłużenia 200 mm/min, a w pomiarach odkształcenia trwałego ΔI_{100} i pętli histerezy szybkość odkształcenia wynosiła 100 mm/min.

Pomiary twardości H (skala A i D) wykonano aparatem Shore'a firmy Zwick, typ 3100 (wg DIN 5305, ISO 868, PN-80/C-04238). Twardościomierz umieszczano w komorze o regulowanej temperaturze w zakresie od -70°C do $+200^{\circ}\text{C}$. Przed pomiarem próbki termostatowano w ciągu ok. 30 min w temperaturze pomiaru. Urządzenie skalowano również w temperaturze pomiaru.

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

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia MFR mierzono plastometrem "CEAST" typ 6841 wg ASTM-D 1238-57-T.

Stężenie grup karboksylowych oznaczano miareczkując w obecności fenoloftaleiny roztwór polimeru w alkoholu benzylovym 0,05 n roztworem NaOH do uzyskania różowej barwy. Temperatura rozpuszczania polimeru przekraczała 100°C .

Folię do badań dynamicznych właściwości mechanicznych i metodą spektroskopii szerokokątowej WAXS formowano przez prasowanie w temperaturze o ok. 25°C wyższej od temperatury topnienia próbki zmierzono metodą optyczną za pomocą mikroskopu Boëthiusa, ciśnienie prasowania wynosiło 25 MPa. Po sprasowaniu próbkę przetrzymywano w zamkniętej formie w temperaturze prasowania polimeru w ciągu ok. 3 min, a następnie schładzano z szybkością ok. 15 deg/min. Uzyskane 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 otrzymano w wyniku wtryskiwania w temperaturze wyższej o ok. 5 – 10°C od temperatury topnienia polimeru oznaczonej metodą optyczną. Uzyskano krążki średnicy 50 mm i grubości 6 mm oraz wiósełka, których długość robocza wynosiła 50 mm, a przekrój 12 mm^2 .

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Sprawdzonym i najczęściej stosowanym sposobem charakteryzowania stosunków fazowych w termoplastycznych elastomerach jest umiejętne połączenie metody DSC, DMTA i WAXS. Ocenę separacji fazowej terpolimerów poli[(tereftalan tetrametylen)-*blok*-(oksytetrametylen)-*blok*-(laurynolaktam)], $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$, o zmieniającej się długości bloku PTMO oraz PA12 i o składach podanych w tabeli 1 rozpoczęto od dokładnego zbadania ich właściwości oznaczonych tymi metodami. Terpolimery serii I różnią się ciężarem cząsteczkowym bloku PA12, a serii II — ciężarem cząsteczkowym bloku PTMO.

Metodą DSC określono temperaturę zeszklenia T_g , zmianę ciepła właściwego ΔC_p , temperaturę krystalizacji T_c , entalpię krystalizacji ΔH_c , entalpię topnienia ΔH_m i

T a b e l a 1. Skład terpolimerów poli(estro-*b*-etero-*b*-amidowych), -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n-*)
T a b l e 1. The compositions of poly(ester-*b*-ether-*b*-amide) terpolymers, -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n-*)

Nr próbki	M_{PTMO} g/mol	M_{PA12} g/mol	DP_{PBT}	Substraty (mole)				w_{PTMO}	w_{PBT}	w_{PA12}	Uwagi
				m_{PTMO}	m_{PA12}	m_{DMT}	m_{BD}				
1	1000	1000	4	2	1	5	9	0,499	0,252	0,249	seria I
2	1000	2250	4	2	1	5	9	0,380	0,192	0,428	seria I
3	1000	4000	4	2	1	5	9	0,285	0,144	0,570	seria I
4	650	2000	4	2	1	5	9	0,301	0,235	0,464	seria II
5	1000	2000	4	2	1	5	9	0,399	0,200	0,399	seria II
6	1400	2000	4	2	1	5	9	0,482	0,174	0,344	seria II
7	1400	2000	4	2	1	5	9	0,482	0,174	0,344	seria II
8	2000	2000	4	2	1	5	9	0,570	0,144	0,285	seria II
9	2900	2000	4	2	1	5	9	0,658	0,115	0,227	seria II

*) M_{PTMO} — ciężar cząsteczkowy bloku PTMO, M_{PA12} — ciężar cząsteczkowy bloku PA12, DP_{PBT} — stopień polimeryzacji bloku PBT, m_{PTMO} — mole PTMO, m_{PA12} — mole PA12, m_{DMT} — mole tereftalanu dimetylowego, m_{BD} — mole 1,4-butanodiolu, w_{PTMO} — udział masowy PTMO, w_{PBT} — udział masowy PBT, w_{PA12} — udział masowy PA12.

temperaturę topnienia T_m obszaru nisko- i wysokotemperaturowego elastomerów -(PBT-*b*-PTMO-*b*-PA12)_n- (tabele 2 i 3). Metoda DMTA pozwala na przyporządkowanie lepkosprężystych efektów relaksacyjnych na poziomie cząsteczkowym — różnym sekwencjom i grupom makrocząsteczki, na poziomie zaś nadcząsteczkowym — różnym częściom struktury. Przyjmuje się, ale jest to tylko wysoce prawdopodobna hipoteza, że moduł zachowawczy E' , moduł stratności E'' i tangens kąta stratności $\tan \delta$ są miarami natężenia procesów relaksacyjnych.

Wpływ ciężaru cząsteczkowego bloku PA12 na przebiegi krzywych DSC I serii TPEEA pokazują rys. 1 i 2 (dane wg tabeli 2). Terpolimery te charakteryzują się stałym stopniem polimeryzacji bloku PBT wynoszącym $DP_{PBT} = 4$ (PBT_{1000}) oraz stałym ciężarem cząsteczkowym bloku PTMO równym 1000 g/mol.

Wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego bloku poliamidowego rozszerza się więc przedział temperaturowy przejścia szklistego i rośnie temperatura zeszklenia T_{g1} obszaru niskotemperaturowego. Zmniejsza się także ciepło topnienia PTMO, aż do zaniknięcia ekstremum,

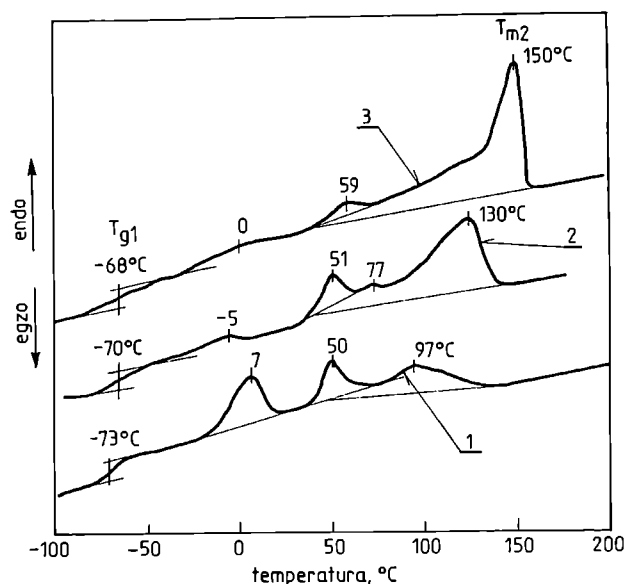
T a b e l a 2. Wyniki badań metodą DSC terpolimerów PBT-*b*-PO4-*b*-PA12 serii I^{a)}
T a b l e 2. DSC results of investigations of PBT-*b*-PO4-*b*-PA12 (series I) terpolymers^{a)}

Nr próbki wg tabeli 1	T_{g1} °C	ΔC_{p1} J/(g K)	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	ΔH_{m2} J/g	$T_{m2}-T_{g1}$ °C
1	-73	0,27	-43	4,7	7	14,9	50	4,6	—	57,75	—	15,1	97	21,9	170
2	-70	0,20	-34	4,2	-5	1,4	51	3,7	30	82	2,5	21,2	80, 130	25,6	200
3	-68	0,16	—	—	0	-0,4	59	2,5	43	117	—	48,9	117, 150	54,6	218

a) T_{g1}, T_{c1}, T_{m1} — temperatury odpowiednio zeszklenia, krystalizacji i topnienia obszaru niskotemperaturowego; ΔC_{p1} — zmiana ciepła właściwego T_{g1} ; ΔH_{m1} — ciepło topnienia w T_{m1} ; ΔH_{c1} — ciepło krystalizacji w T_{c1} ; $T_{g2}, T_{c2}, T_{c2}^*, T'_{m2}, T_{m2}, T_{m2}^*$ — temperatura, odpowiednio, zeszklenia, krystalizacji i topnienia obszaru wysokotemperaturowego; $\Delta H_{c2}, \Delta H_{c2}^*$ — ciepło krystalizacji, odpowiednio, w T_{c2}, T_{c2}^* ; ΔH_{m2} — ciepło topnienia w T_{m2} ; ΔH_2 — ciepło topnienia T'_{m2} ; gwiazdka * — oznacza wartości dotyczące domniemanych obszarów mezomorficznych, symbole bez gwiazdki w obszarze wysokotemperaturowym odnoszą się do regionów zbudowanych z bloków PA12.

T a b e l a 3. Wyniki badań metodą DSC terpolimerów PBT-*b*-PO4-*b*-PA12 serii II (symbole jak w tabeli 2)
T a b l e 3. DSC results of investigations of PBT-*b*-PO4-*b*-PA12 (series II) terpolymers (symbols as in table 2)

Nr próbki wg tabeli 1	T_{g1} °C	ΔC_{p1} J/(g K)	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	ΔH_{m2} J/g	$T_{m2}-T_{g1}$ °C
4	-40	0,32	—	—	—	—	52	3,6	18	84	—	31,5	83, 130	32,1	170
5	-68	0,22	-34	4,2	-5	2,0	55	3,9	30	78	2,5	21,0	77, 132	22,9	200
6	-76	0,21	-35	9,9	4	10,9	55	3,1	26	74	1,6	22,9	77, 117, 135	22,5	211
7	-75	0,22	-34	8,2	3	11	52	3,7	33	79	2,6	19,8	79, 131	21,1	206
8	-77	0,12	4,0	23,2	26	27,8	54	1,5	33	98	—	18,2	97, 130, 139	21,9	207
9	-77	0,08	1,0	44,5	30	51,1	82	0,8	—	80	—	11,1	136	13,8	213



Rys. 1. Krzywe DSC grzania TPEEA o zmiennym c. cz. bloku PA12 oraz o stałych wartościach $DP_{PBT} = 4$ i c. cz. PTMO = 1000 g/mol; c. cz. bloku PA12: 1 — 1000, 2 — 2250, 3 — 4000

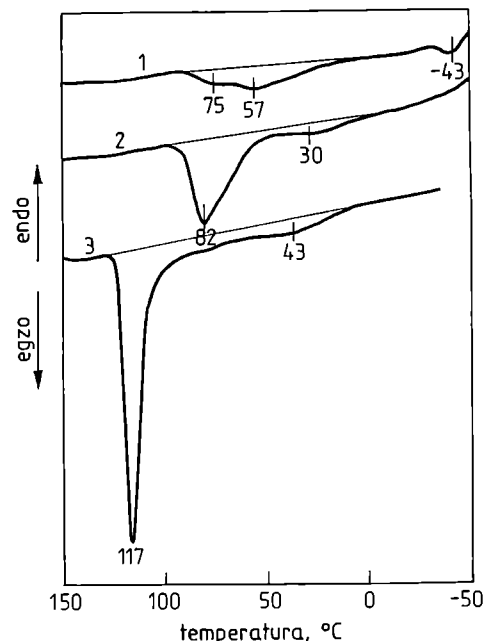
Fig. 1. DSC curves of TPEEA heating. TPEEA with variable molecular weight of the PA12 block and constant values of: $DP_{PBT} = 4$ and $M_{PTMO} = 1000$; M_{PA12} : 1 — 1000, 2 — 2250, 3 — 4000

powodując trudności w ustaleniu jego temperatury topnienia T_{m1} . Oznacza to pogarszający się rozdział fazowy fazy miękkiej.

W obszarze wysokotemperaturowym można wyróżnić dwie endotermy topnienia. Pierwszy efekt cieplny był obserwowany w wielu polimerach krystalizowanych z fazy stopionej. Przyjmuje się, że wiąże się on z topnieniem krótkich odnóg krystalicznych oraz tworów mikrokryształicznych między granicznymi warstwami dużych krystalitów [13, 14, 24]. Wyznacza on wartość T'_{m2} i maskuje przejście zeszklenia w tym obszarze. Przyjęto, że T'_{m2} równa się T_{g2} .

Druga endoterma wyznacza ciepło ΔH_{m2} i temperaturę topnienia T_{m2} fazy krystalicznej w omawianym obszarze. Widzimy, że wartości temperatury T_{g2} i T_{m2} rosną ze wzrostem udziału i ciężaru cząsteczkowego bloku PA12. Endoterma topnienia w obszarze wysokotemperaturowym na krzywej 1 (próbka 1) jest mała, źle wykształcona i osiąga maksimum w punkcie $T_{m2} = 97^\circ\text{C}$ (bardzo duża depresja temperatury); w tym przypadku można stwierdzić, że faza krystaliczna jest w zaniku. Endotermy na krzywych 2 i 3 (próbki 2 i 3) są natomiast dobrze wykształcone, a kształt endotermy na krzywej 3 oraz wartość jej maksimum świadczy o fazie krystalicznej z niewielką tylko liczbą defektów.

Rozważania dotyczące krystaliczności podczas cyklu grzania TPEEA znajdują potwierdzenie w cyklu ich chłodzenia (rys. 2). Najwyższą temperaturę krystalizacji i najostrzejszą egzotermę obserwujemy na krzywej 3, tj. w przypadku terpolimeru zawierającego bloki PA12₄₀₀₀



Rys. 2. Krzywe DSC chłodzenia TPEEA wg rys. 1; oznaczenia krzywych jak na rys. 1

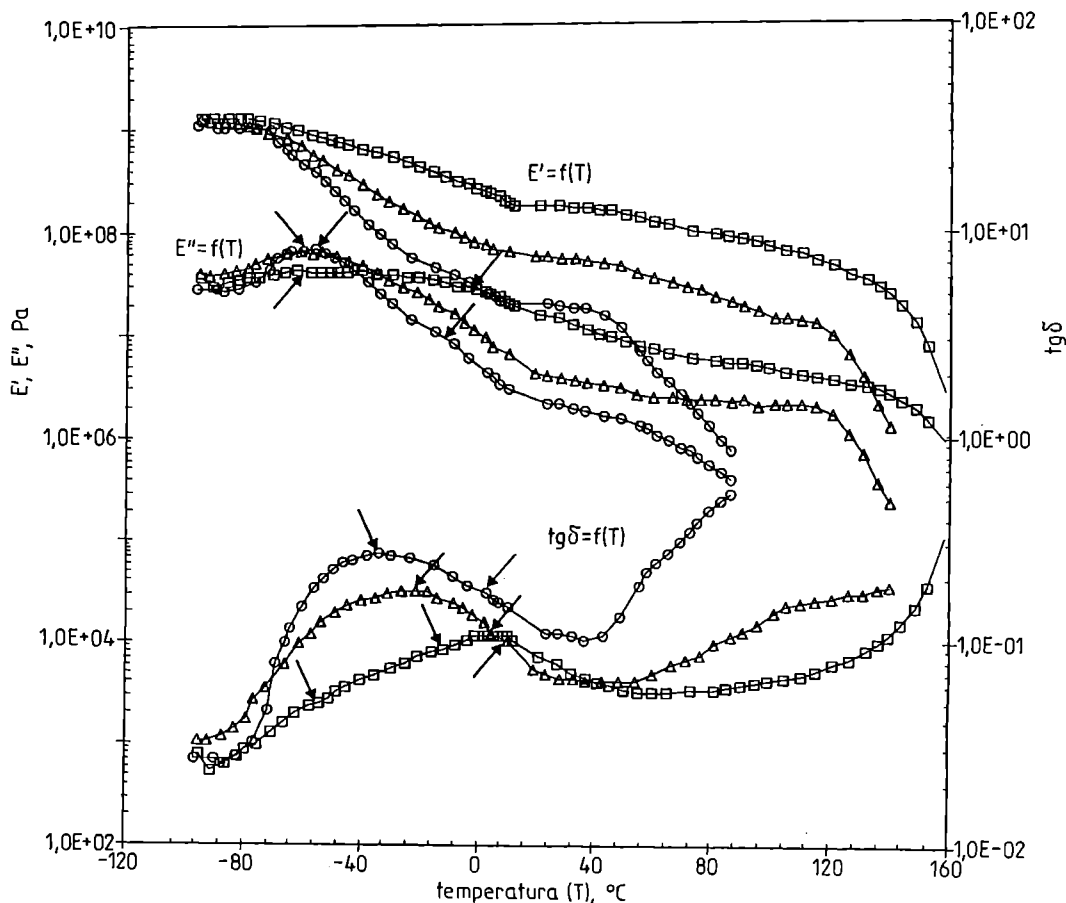
Fig. 2. DSC curves of TPEEA cooling; TPEEA and curves descriptions as in Fig. 1.

(próbka 3 wg tabeli 1). Na krzywej 1 występuje szeroka mała egzoterma z dwoma maksimumami. W tym przypadku (próbka 1 wg tabeli 1) stosunek w_{PBT}/w_{PA12} jest większy od jedności i w układzie zaczyna wykształcać się druga krystaliczna faza — faza bloków PBT.

Wpływ długości bloku PA12 na efekty relaksacyjne w TPEEA związane z ruchami skupisk makrocząstek, ich fragmentów bądź też ugrupowań bocznych lub końców łańcucha pokazuje rys. 3. Zawiera on temperaturowe widma modułu zachowawczego E' , modułu stratności E'' i tangensa kąta stratności $\tan \delta$. Przebiegi poszczególnych funkcji na rys. 3 bardzo różnią się między sobą. Moduł zachowawczy rośnie ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego i udziału bloku PA12, a "plateau elastyczności" (zakres małych, stałych wartości tego modułu) rozszerza się. Temperaturowy przebieg zmian E' terpolimeru TPEEA z udziałem bloku PA12₄₀₀₀ jest przebiegiem typowym dla tworzywa o dużej udarności, z udziałem bloku PA12₂₂₅₀ — przebiegiem właściwym dla elastomeru termoplastycznego, a z udziałem bloku PA12₁₀₀₀ — przebiegiem charakterystycznym dla kauczuku [9, 10].

Zależności $E'' = f(T)$ i $\tan \delta = f(T)$ wykazują maksima przypisywane odpowiednim procesom relaksacyjnym. Główne maksima odpowiadają przemianom zeszklenia i pokrywają się z wynikami DSC. Maksima tłumienia ($\tan \delta$) mają bardzo szerokie szczyty i są zdeformowane w kierunku wyższej temperatury. Również na maksimach funkcji $E'' = f(T)$ występują dodatkowe przebiegi.

Prawdopodobnie jest to wynik superpozycji trzech procesów relaksacyjnych, związanych z przemianami zeszklenia fazy miękkiej i międzyfazy oraz topnienia



Rys. 3. Analiza DMTA terpolimerów TPEEA o zmiennej długości bloku PA12 oraz o stałych wartościach $DP_{PBT} = 4$ i c. cz. PTMO = 1000; c. cz. bloku PA12: \circ — 1000, Δ — 2250, \square — 4000

Fig. 3. DMTA analysis of TPEEA terpolymers with variable length of PA12 block and constant values of: $DP_{PBT} = 4$ and $M_{PTMO} = 1000$; M_{PA12} : \circ — 1000, Δ — 2250, \square — 4000

krystalicznej fazy bloków PTMO. Zatem szerokość szczytów to w głównej mierze rezultat plastyfikującego działania PBT na amorficzną część TPEEA. Bardzo duża szerokość pików relaksacji α wynikająca z temperaturowego przebiegu zmian E'' i $\text{tg } \delta$ terpolimeru TPEEA z udziałem bloku PA12₄₀₀₀ jest dowodem na przesunięcie rozpuszczalności PBT w kierunku PTMO i pogorszenie się rozpuszczalności bloków PBT w PA12.

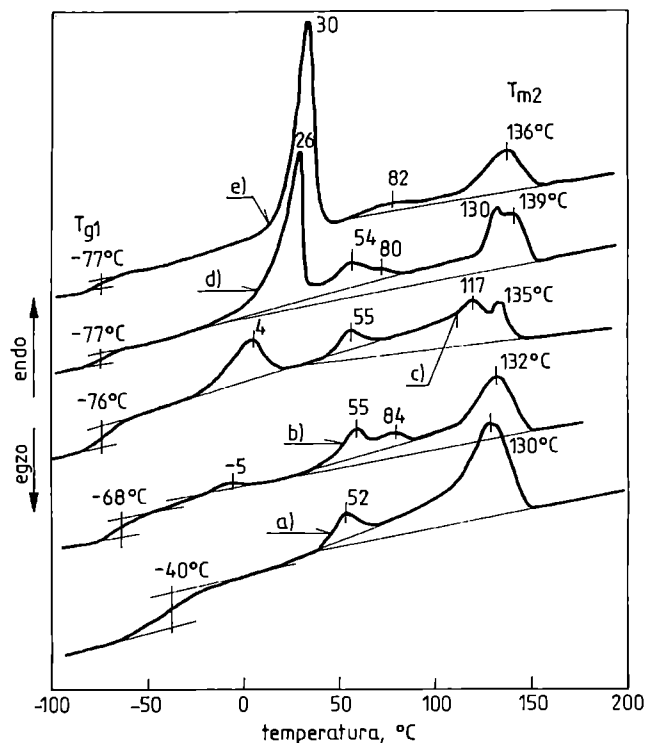
Przebiegi wszystkich krzywych w wysokiej temperaturze, związane z gwałtownym spadkiem wartości modułu lub wzrostem tłumienia, charakteryzują temperaturę mięknięcia polimeru (temperaturę, w której występuje przewaga cech lepkich nad sprężystymi). Jeżeli znacznie odbiega ona od temperatury topnienia fazy krystalicznej, to zakłada się istnienie rozbudowanej międzyfazy [5]. Wartości temperatury topnienia badanych próbek oznaczone metodą DSC wynoszą 97, 130 i 150°C, a metodą DMTA — odpowiednio 65, 122 i 149°C. Zatem wzrost wymiarów domen fazy rozproszonej (PA12), nieodłącznie związany z ciężarem cząsteczkowym bloków sztywnych, wpływa na temperaturę mięknięcia i poprawę rozdziału fazowego w układzie $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n$.

Sumując wyniki badań DSC i DMTA omawianej serii

TPEEA należy podkreślić dużą zgodność podstawowych wniosków, niezależnie od metody badawczej. Obie metody potwierdziły pogorszenie się separacji fazy miękkiej i poprawę separacji fazy twardej wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego i udziału bloku PA12. Analiza DSC wykazała przy tym tworzenie się w określonych warunkach dwóch faz krystalicznych, zaś metoda DMTA zasygnalizowała obecność międzyfazy.

Wpływ ciężaru cząsteczkowego bloku PTMO na przebiegi krzywych DSC II serii TPEEA pokazują rys. 4 i 5 oraz tabela 3. Badane tu terpolimery charakteryzują się stałym stopniem polimeryzacji bloku PBT wynoszącym $DP_{PBT} = 4$ (PBT_{1000}) oraz stałym ciężarem cząsteczkowym bloku PA12 równym 2000 g/mol. Wybrano blok PA12₂₀₀₀, gdyż (co już wspomniano) jako jedyny w poprzednio badanej serii TPEEA miał temperaturowe przebiegi zmian modułu sprężystości charakterystyczne dla elastotermoplastów.

Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego polieterowego bloku PTMO zawęża się więc przedział temperaturowy przejścia szklistego, a temperatura zeszklenia T_{g1} obszaru niskotemperaturowego obniża się i dąży do wartości stałej równej -77°C. Zastosowanie bloków PTMO o c. cz. > 1400 g/mol [rys. 4, krzywe d i e] powoduje pojawie-



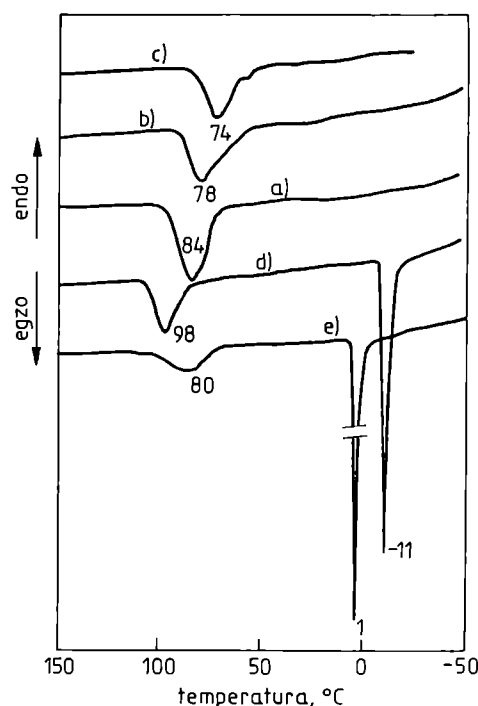
Rys. 4. Krzywe DSC grzania TPEEA o zmiennym c. cz. bloku PTMO oraz o stałych wartościach $DP_{PBT} = 4$ i c. cz. $PA_{12} = 2000$; c. cz. bloku PTMO: a) — 650, b) — 1000, c) — 1400, d) — 2000, e) — 2900

Fig. 4. DSC curves of TPEEA heating. TPEEA with variable molecular weight of the PTMO block and constant values of: $DP_{PBT} = 4$ and $M_{PA_{12}} = 2000$; M_{PTMO} : a) — 650, b) — 1000, c) — 1400, d) — 2000, e) — 2900

nie się bardzo wysokich i smukłych pików krystalizacji. Rośnie też ciepło topnienia PTMO, wyznaczając temperaturę topnienia T_{m1} tego regionu. Oznacza to poprawiające się warunki separacji i poprawę czystości fazy miękkiej.

W obszarze wysokotemperaturowym możemy wyróżnić, podobnie jak uprzednio, dwie endotermy topnienia. Pierwsza z nich została omówiona. Druga endoterma wyznacza ciepło ΔH_{m2} i temperaturę topnienia T_{m2} fazy krystalicznej w tym regionie. Wartości temperatury T_{m2} rosną ze wzrostem udziału i c. cz. bloku PTMO, natomiast efekty cieplne topnienia maleją. Na tej podstawie można sądzić, że faza krystaliczna PA12 jest nieco mniej zdefektowana w obecności PTMO o większych ciężarach cząsteczkowych. Wszystkie endotermy topnienia w obszarze wysokotemperaturowym są bardzo szerokie, co świadczy o różnorodności fazy semikrystalicznej.

Potwierdzenie tego wniosku można znaleźć w cyklu chłodzenia. Na krzywych DSC chłodzenia występują szerokie egzotermy krystalizacji fazy bloków PA12 i doskonale wykształcone egzotermy fazy bloków PTMO — gdy ich c. cz. wynosi lub przekracza 2000 g/mol. Terpolimer z udziałem bloku $PTMO_{1400}$ otrzymano dwukrotnie, w różnych terminach (różnica 1 roku) i z udziałem róż-



Rys. 5. Krzywe DSC chłodzenia TPEEA wg rys. 4; oznaczenia krzywych jak na rys. 4

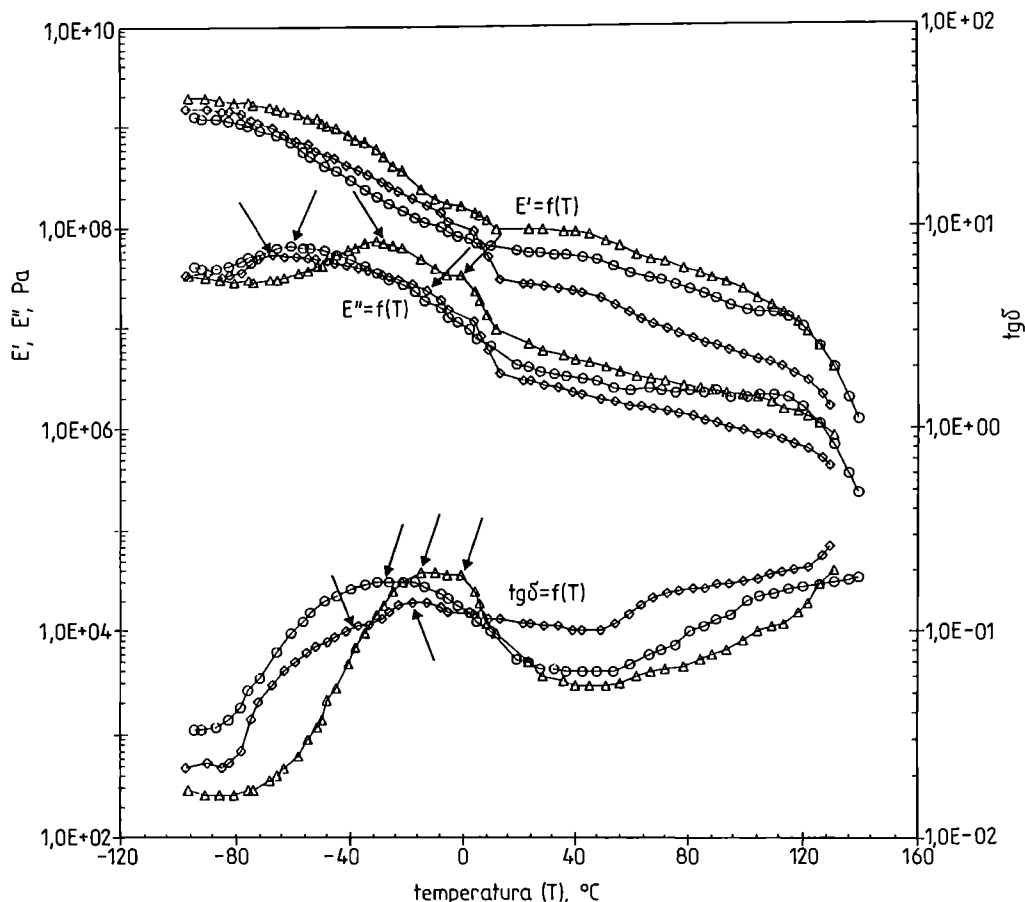
Fig. 5. DSC curves of TPEEA cooling. TPEEA and curves descriptions as in Fig. 4.

nych szarż $PA_{12_{2000}}$ (tabela 1, próbki 6 i 7). Analizując ich dane uzyskane metodą DSC uznano, że są to polimery należące do tej samej populacji, co świadczy o dobrej powtarzalności doświadczeń.

Przedstawione na rys. 6 przebiegi funkcji uzyskane metodą DMTA są typowymi krzywymi charakteryzującymi elastomery termoplastyczne. Na rysunku tym nie pokazano funkcji E' , E'' i $\tan \delta$ próbek otrzymanych z udziałem bloków $PTMO_{1400}$ i $PTMO_{2900}$ (6, 7 i 9 wg tabeli 1) ze względu na znaczną zbieżność ich przebiegów z krzywymi próbek 5 i 8 ($PTMO_{1000}$ i $PTMO_{2000}$) powodującą — w przypadku ich naniesienia — nieczytelność rysunku. W widmach modułu zachowawczego występują cztery przedziały temperaturowe o różnym przebiegu funkcji $E' = f(T)$.

W przedziale temperatury od -100°C do -80°C wykresy mają płaski przebieg, moduł nie zmienia się, terpolimery są całkowicie zeszkłone. W przedziale od -80°C do -10°C następuje zmniejszenie modułu, uruchamiają się fragmenty makrocząsteczek (przejście zeszklenia PTMO). W przedziale od -10°C do $+15^{\circ}\text{C}$ obserwuje się zjawiska, których interpretacja wymaga indywidualnego rozpatrzenia poszczególnych funkcji w powiązaniu z DSC.

Krzywa odpowiadająca terpolimerowi 4 ($PTMO_{650}$) jest w tym przedziale płaska w zakresie od -10 do $+5^{\circ}\text{C}$ i wykazuje spadek od 5 do 15°C . Na termogramie DSC tej próbki nie zarejestrowano żadnego procesu w tym zakresie temperatury — przemiana topnienia PTMO w próbce 4 nie występuje [rys. 4, krzywa a]. Zatem z du-



Rys. 6. Analiza DMTA terpolimerów TPEEA o zmiennej długości bloku PTMO oraz o stałych wartościach $DP_{PBT} = 4$ i c. cz. $PA_{12} = 2000$; c. cz. bloku PTMO: Δ — 650, \circ — 1000, \diamond — 2000
 Fig.6. DMTA analysis of TPEEA terpolymers with variable length of PTMO block and constant values of: $DP_{PBT} = 4$ and $M_{PA_{12}} = 2000$; M_{PTMO} : Δ — 650, \circ — 1000, \diamond — 2000

zym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że spadek modułu w przedziale od 5 do 15°C wiąże się z procesem zeszklenia roztworu PA12/PBT i/lub PTMO/PA12/PBT (faza pośrednia).

Krzywa próbki 5 (PTMO₁₀₀₀) w trzecim przedziale nie wykazuje żadnych efektów relaksacyjnych, następuje jej przegięcie i przejście do "plateau elastyczności". Natomiast próbka 8 (PTMO₂₀₀₀) charakteryzuje się w zakresie od 0 do 15°C dużą skokową zmianą E' . Krzywa DSC tego terpolimeru [rys. 4, krzywa d] ma w tym przedziale temperatury świetnie wykształcony pik topnienia krystalicznej fazy bloków PTMO. Zatem w przypadku terpolimeru PA12₂₀₀₀-b-PTM₂₀₀₀-b-PBT₁₀₀₀ duży spadek modułu E' w zakresie temperatury od 0 do 15°C jest spowodowany topnieniem PTMO.

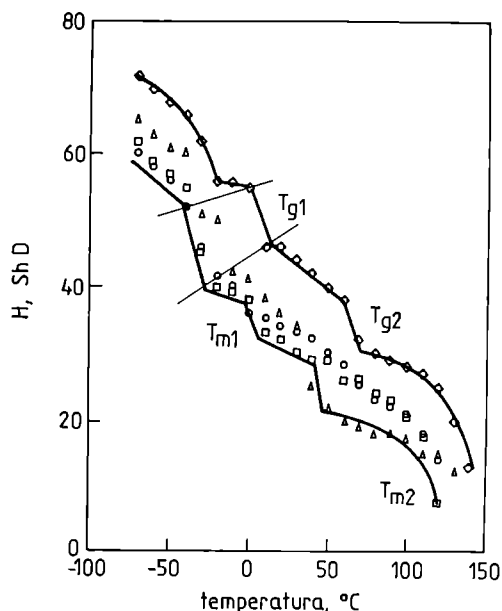
Czwarty przedział od 15 do 120°C stanowi przedział "plateau elastyczności", moduł w tym przedziale jest stały. W temp. 120°C oceniane elastomery mięknią (z fizycznego punktu widzenia płyną), a ich moduł gwałtownie maleje.

Występowanie opisanych zjawisk można jeszcze dokładniej zaobserwować na krzywych $E'' = f(T)$ i $\text{tg } \delta = f(T)$; efekty relaksacyjne zostały tu zaznaczone strzałkami. Tylko próbka 5 (PTMO₁₀₀₀) ma jedno szero-

kie maksimum relaksacyjne α , natomiast w przypadku próbek 4 i 8 występują dwa, a nawet trzy piki, będące wynikiem nałożenia się co najmniej dwóch lub trzech procesów, których charakter wyjaśniono przy okazji omawiania przebiegu zależności $E' = f(T)$.

Twardość — to ważna cecha mechaniczna charakteryzująca tworzywo, powiązana z modułem Younga [44, 73], a tym samym z przejściami relaksacyjnymi i fazowymi. Współczesne hipotezy przypisują skokowe spadki twardości przejściom fazowym lub zmianom stanu fizycznego, np. przejściu ze stanu szklanego w stan amorficzny elastyczny (lepkosprężysty) lub amorficzny ciekły, bądź też przejściu ze stanu krystalicznego w ciekłokrystaliczny. Oceniając twardość elastomerów TPEEA postanowiono dodatkowo sprawdzić, jak cecha ta zależy od temperatury i podjąć próbę znalezienia korelacji między strukturą TPEEA a twardością. Temperaturowe widma twardości (rys. 7) wykazują charakterystyczne duże spadki w stosunkowo wąskich obszarach temperatury.

Porównując te obszary z przebiegami funkcji modułu zachowawczego $E' = f(T)$ tych samych elastomerów (rys. 6) można zauważyć dość wyraźne podobieństwo odpowiednich krzywych. W temperaturowych przebiegach twardości obszary spadku są przesunięte w kie-



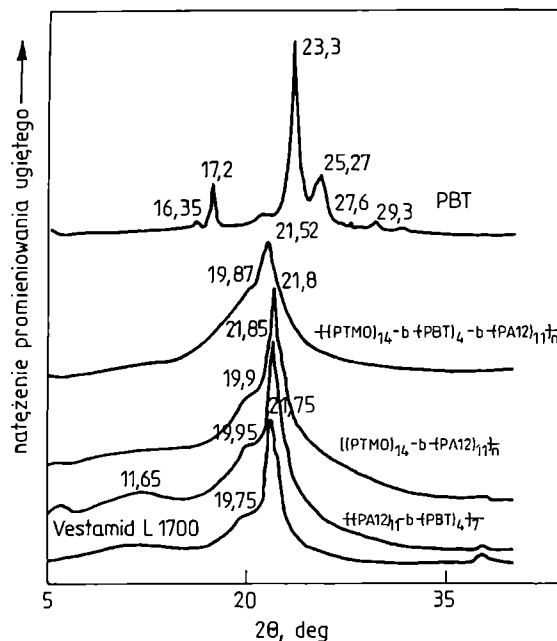
Rys. 7. Zależność twardości (H) TPEEA serii II od temperatury pomiaru; próbki wg tabeli 1: \diamond — 4, \square — 5, Δ — 6, \circ — 8

Fig. 7. The dependence of TPEEA (series II) hardness (H) on the temperature; samples as in table 1: \diamond — 4, \square — 5, Δ — 6, \circ — 8

runku wyższej temperatury. Prawdopodobnie wiąże się to z różnicami w częstotliwości pomiaru. Przyjęto zatem, że obszary spadku twardości są przedziałami wyznaczającymi odpowiednie przejścia zeszklenia związane z T_{g1} i T_{g2} oraz topnienia T_{m1} i T_{m2} . Na podkreślenie zasługuje fakt, że proces krystalizacji fazy bloków PTMO na krzywych twardości występuje tylko w tych próbkach, w odniesieniu do których występował on na termogramach DSC. Zatem "temperaturowo—twardościowa" metoda oceny przemian fazowych elastomerów TPEEA okazuje się metodą wystarczająco czułą, by zastosować ją do wstępnej oceny struktury tych polimerów. Ze względu jednak na długie czasy stabilizacji próbek — a tylko takie gwarantują poprawność wyników — jest to metoda czasochłonna.

Analizę DSC i DMTA uzupełniają badania spektroskopowe WAXS (rys. 8) terpolimerów TPEEA, kopolimerów multiblokowych zbudowanych z kombinacji bloków wchodzących w skład TPEEA i odpowiednich homopolimerów. Na dyfraktogramie homopolimeru PBT występują trzy pary maksimów natężenia promieniowania ugiętego o wartościach kątów odbłyску 2Θ : $16,35^\circ$ i $17,2^\circ$; $23,3^\circ$ i $25,27^\circ$ oraz $27,6^\circ$ i $29,3^\circ$.

Maksima te można uznać za odpowiadające odpowiednim refleksom odmian polimorficznych α i β struktury krystalicznej PBT. Dyfraktogram homopolimeru PA12 ma jedno dość szerokie podwójne maksimum dyfrakcyjne ($2\Theta = 19,75^\circ$ i $21,75^\circ$), które można uważać za wynik nałożenia się refleksów pochodzących od dwóch struktur polimorficznych γ i α PA12. Jako-



Rys. 8. Dyfraktogramy WAXS: PBT, Vestamid L1700 (PA12), kopolimer (PA-b-PBT) $_n$ i (PA-b-PTMO) $_n$ oraz terpolimer multiblokowy

Fig. 8. WAXS diffraction patterns: PBT, Vestamid L1700 (PA12), (PA-b-PBT) $_n$ and (PA-b-PTMO) $_n$ copolymers and multiblock terpolymer

ściowa ocena dyfraktogramów pozostałych próbek pozwala na stwierdzenie, że w kopolimerach i terpolimerach multiblokowych zbudowanych ze sztywnych bloków PBT i PA12 za wytworzenie fazy semikrystalicznej odpowiada blok PA12. W dyfraktogramach tych polimerów występują tylko refleksy o kątach odbłyску 2Θ odpowiadające wartościom kątów na dyfraktogramie PA12.

Analiza uzyskanych wyników w powiązaniu z wcześniejszymi publikacjami [68, 71] potwierdziła znany pogląd o częściowym rozpuszczaniu się bloku PBT w PTMO oraz zweryfikowała pozytywnie tezę o tworzeniu się fazy będącej roztworem PBT/PA12/PTMO.

Zdolność do rozdziału fazowego jest cechą charakterystyczną kopolimerów blokowych. Ogólną termodynamiczną charakterystykę procesu separacji mikrofazowej przedstawiono już we wstępnej części niniejszego artykułu. Zajmiemy się obecnie praktycznym wyznaczeniem składu fazowego terpolimerów multiblokowych. Jest to czynnik warunkujący właściwości elastyczne tych materiałów. Istnieje ścisły związek między długością i udziałem poszczególnych bloków, a składem fazowym i właściwościami elastomerów multiblokowych. Ocenę składu fazowego TPEEA metodą DSC oparto na znanych i opisanych sposobach oznaczania stopnia separacji fazowej (SR) oraz stopnia krystaliczności fazy ciągłej (miękkiej) i stopnia krystaliczności fazy rozproszonej [5, 13, 14, 19, 25, 44, 74, 75]:

$$w_{c,H} = (\Delta H_{ozn} / \Delta H_{i,c}) \cdot 1 / w_i \quad (4)$$

gdzie: $w_{c,H}$ — stopień krystaliczności fazy bloków sztywnych oznaczony metodą kalorymetryczną, ΔH_{ozn} — ciepło topnienia próbki polimeru, $\Delta H_{i,c}$ — ciepło topnienia skryzalizowanego homopolimeru danego bloku ($\Delta H_{i,cPBT} = 144,5$ J/g [44], $\Delta H_{i,cPTMO} = 199,7$ J/g [44], $\Delta H_{i,cPA12} = 96$ J/g [5], $\Delta H_{i,cPA6} = 230$ J/g [44]), w_i — udział masowy bloku sztywnego w polimerze.

oraz

$$SR_s = [(\Delta C_{p,ozn} / \Delta C_{p,a}) + (\Delta H_{ozn} / \Delta H_{i,c})] \cdot 1 / w_s \quad (5)$$

gdzie: SR_s — stopień separacji fazy bloków giętkich oznaczony metodą kalorymetryczną, $\Delta C_{p,ozn}$ — oznaczona zmiana ciepła właściwego polimeru, $\Delta C_{p,a}$ — zmiana ciepła właściwego amorficznego homopolimeru danego bloku ($\Delta C_{p,aPTMO} = 0,72$ J/g K²) [5]), w_s — udział bloku giętkiego w polimerze.

Uwzględniając wcześniejsze prace [5, 13, 14, 24, 41, 76] założono, że udział PBT w fazie miękkiej nie jest jednak pomijalnie mały, jak to zakładają autorzy metody szacowania SR_s , stosując w obliczeniach udział masowy w_s . Ta ostatnia wartość powinna być powiększona o udział rozproszonego w PTMO bloku PBT. Do obliczenia masowego udziału PBT ($w_{x,PBT}$) rozpuszczonego

w PTMO posłużono się przekształconą wersją równania Gordona-Taylora [24, 77].

$$w_{x,PBT} = w_{PTMO} (T_{g,PTMO} - T_{g,TPEEA}) / k (T_{g,TPEEA} - T_{g,PBT}) \quad (6)$$

Współczynnik odchyłki k obliczono przyjmując wyznaczoną z badań własnych wartość $\Delta C_{p,PBT} = 0,4865$ J/(g · K) całkowicie amorficznego PBT (literatura podaje $\Delta C_{p,PBT} = 0,484$ J/(g · K) [76]). Współczynnik k układu PBT/PTMO, czyli stosunek różnic pojemności cieplnej w temperaturze zeszklenia czystych amorficznych składników układu [77, 79, 80] wynosi $k = \Delta C_{p2} / \Delta C_{p1} = 0,4865$ J/(g · K) : $0,72$ J/(g · K) = $0,675676$.

W obliczeniach wartości $w_{x,PBT}$ przyjęto następujące założenia:

— bloki PA nie rozpuszczają się w fazie bloków PTMO (nie wpływają na $T_{g,PTMO}$) [5], zatem układ PTMO/PBT można potraktować jako wydzielony z całości;

— temperatura zeszklenia fazy bloków PTMO jest o 5 K wyższa niż wyznaczona w przypadku bloku PTMO (usztywnienie końców łańcucha) [2, 3, 5, 13, 14, 24, 41].

Założenia te umożliwiły obliczenie wartości $w_{x,PBT}$ i skorygowanie wartości udziału PTMO ($w_{PO,cor} = w_{PTMO} + w_{x,PBT}$). W istocie jest to udział roztworu rzeczywistego PTMO/PBT w terpolimerze, odpowiedzialny za T_g w obszarze niskotemperaturowym.

Wstawiając skorygowaną wartość $w_{PO,cor}$ zamiast w_s do równania (5) na separację fazową otrzymano wartości separacji fazowej fazy miękkiej. Wiedząc, że stoso-

*) Zmiana ciepła właściwego amorficznego PTMO, obliczona na podstawie danych własnych wynosi $\Delta C_{p,aPTMO} = 0,766$ J/g K.

T a b e l a 4. Udziały masowe i stopnie separacji poszczególnych faz w TPEEA^d

T a b l e 4. Weight parts and separation degrees of individual phases in TPEEA

Nr próbki wg tabeli 1	$w_{a,POcor}$ mas./ /polim.	$w_{c,PO}$ mas./ /polim.	$w_{x,PBT}$ mas./ /polim.	$w_{fp,PO}$ mas./ /polim.	$w_{fp,PBT}$ mas./ /polim.	$w_{fp,PA}$ mas./ /polim.	w_{fp} mas./ /polim.	SR_s mas./ / w_{POcor}	$SR_{s/T}$ mas./ /polim.	SR_H mas./ / w_{PA12}	$w_{x,PBT}/SR_s$	$w_{c,PA}$ mas./ /polim.	w_{fm} mas./ /polim.	w_c mas./ /polim.
1	0,341	0,075	0,050	0,083	0,202	0,159	0,444	0,833	0,415	0,363	0,060	0,091**	0,465	0,909
2	0,245	0,007	0,050	0,128	0,142	0,161	0,431	0,664	0,252	0,624	0,075	0,267	0,303	0,733
3	0,192	0,002	0,044	0,091	0,100	0,002	0,193	0,682	0,194	0,997	0,065	0,569	0,239	0,431
4	0,273	0,000	0,189	0,028	0,046	0,129	0,203	0,906	0,273	0,721	0,209	0,334	0,462	0,666
5	0,264	0,010	0,062	0,125	0,138	0,161	0,423	0,688	0,274	0,598	0,090	0,239	0,337	0,760
6	0,270	0,055	0,038	0,157	0,136	0,110	0,402	0,675	0,325	0,681	0,056	0,234	0,364	0,766
7	0,280	0,055	0,044	0,146	0,131	0,135	0,412	0,696	0,335	0,608	0,063	0,209	0,379	0,791
8	0,155	0,139	0,044	0,276	0,101	0,081	0,458	0,515	0,294	0,800	0,085	0,204	0,338	0,796
9	0,103	0,256	0,054	0,300	0,061	0,083	0,445	0,545	0,359	0,633	0,099	0,143	0,413	0,858

^d) $w_{a,POcor}$ — skorygowany udział masowy w terpolimerze amorficznych segmentów giętkich PTMO tworzących fazę miękką $w_{a,POcor} = (\Delta C_{p,ozn} / \Delta C_{p,a}) / w_{PO,cor}$, gdzie: $w_{PO,cor}$ — skorygowany udział masowy segmentów PTMO; $w_{c,PO}$ — udział masowy w terpolimerze fazy krystalicznej zbudowanej z segmentów giętkich; $w_{c,H} = (\Delta H_{m1} / \Delta H_{i,c}) \cdot 1 / w_{PO}$; $SR_{s/T}$ — stopień rozdziału bloku giętkiego w terpolimerze: $SR_{s/T} = w_{a,POcor} + w_{c,PO}$; SR_s — stopień separacji fazy bloku giętkiego obliczony wg równania (5); $w_{x,PBT}$ — udział masowy w terpolimerze sekwencji PBT rozpuszczonych w segmentach giętkich obliczony z zależności (6); $w_{c,PBT}$ — udział masowy w terpolimerze skryzalizowanych bloków PBT obliczony ze stopnia krystaliczności fazy bloków PBT; $w_{c,PA}$ — udział masowy w terpolimerze skryzalizowanych bloków PA obliczony ze stopnia krystaliczności fazy bloków PA; SR_H — stopień krystaliczności w fazie bloków sztywnych $(w_{c,PA} + w_{c,PBT}^{***}) / (w_{PA} + w_{PBT}^{***})$; $w_{fp,PO}$ — 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: $w_{fp,PBT} = w_{PBT} - w_{c,PBT}^{***} - w_{x,PBT}$; $w_{fp,PA}$ — udział masowy w terpolimerze bloków PA wchodzących w skład fazy pośredniej: $w_{fp,PA} = w_{PA} - w_{c,PA}$; w_{fp} — udział masowy fazy pośredniej w terpolimerze: $w_{fp} = w_{fp,PO} + w_{fp,PBT} + w_{fp,PA} = 1 - w_{c,PBT}^{***} - w_{c,PA} - SR_s - w_{x,PBT}$ (w temperaturze pokojowej w elastomerze PA12-b-PTMO-b-PBT jest to obszar zbudowany z roztworu bloków PTMO, PA12 i PBT usztywnionych między lamelami fazy twardej lub między fazą miękką i twardą); $w_{x,PBT}/SR_s$ — udział bloków PBT w fazie miękkiej; w_{fm} — udział masowy fazy miękkiej w terpolimerze; w_c — udział masowy fazy ciągłej w terpolimerze.

***) Stopień krystaliczności odniesiony do sumy $w_{PBT} + w_{PA12}$.

****) Jeżeli jeden z bloków sztywnych nie krystalizuje — jak to ma miejsce np. w układzie PA12-b-PTMO-b-PBT, w którym blok PBT w określonych warunkach składu i ciężaru cząsteczkowego nie krystalizuje w obecności bloku PA12 — to wtedy równania dotyczące tego bloku ulegają uproszczeniu polegającemu na pominięciu jego udziału.

wane bloki PBT nie krystalizują w obecności bloków PA12 lub krystalizują tylko w określonych skrajnych warunkach (próbka nr 1), przyjęto, że udział masowy bloku PBT w fazie pośredniej wynosi:

$$w_{fp,PBT} = w_{PBT} - w_{x,PBT} \quad (7)$$

Znając stopień separacji fazy miękkiej SR_S , obliczono stopień rozdziału fazy bloków giętkich w terpolimerze $SR_{S/T} = SR_S \cdot w_{PTMO} = w_{n,POcor} + w_{c,PO}$, zaś za udział masowy bloków PTMO w fazie pośredniej uznano:

$$w_{fp,PO} = w_{PTMO} - SR_{S/T} \quad (8)$$

Udział masowy bloków PA12 w fazie pośredniej w TPEEA jest różnicą między udziałem PA12 a stopniem krystaliczności przeliczonym na terpolimer:

$$w_{fp,PA12} = w_{PA12} - w_{c,PA12} \quad (9)$$

Suma udziałów wszystkich bloków w fazie pośredniej daje w wyniku udział fazy pośredniej w TPEEA; udział fazy pośredniej można też obliczyć odejmując od całości stopień separacji bloków giętkich PTMO

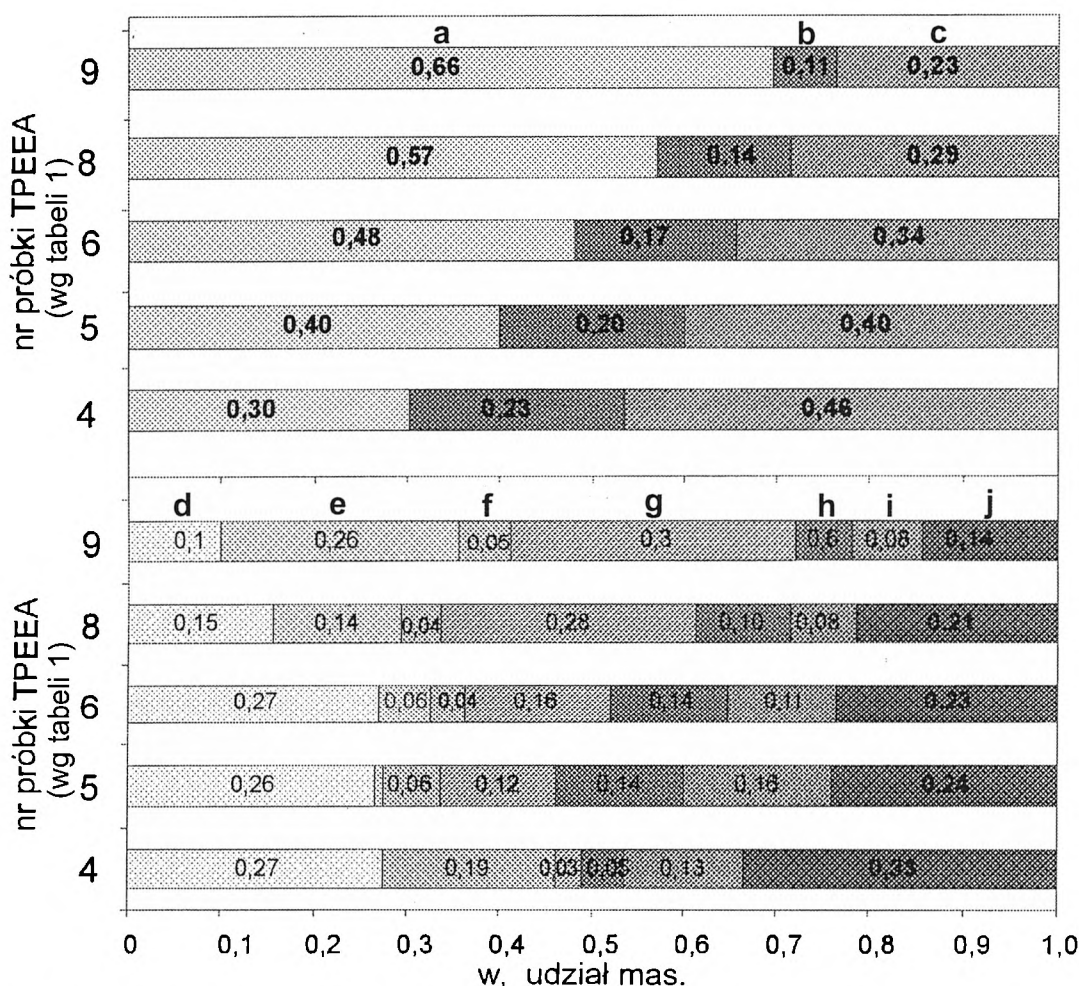
tworzących fazę miękką, udział krystalicznej fazy PA12 i udział bloków PBT rozpuszczonych w PTMO:

$$w_{fp} = w_{fp,PBT} + w_{fp,PO} + w_{fp,PA12} \quad (10)$$

$$w_{fp} = 1 - (SR_{S/T} + w_{c,PA12} + w_{x,PBT}) \quad (11)$$

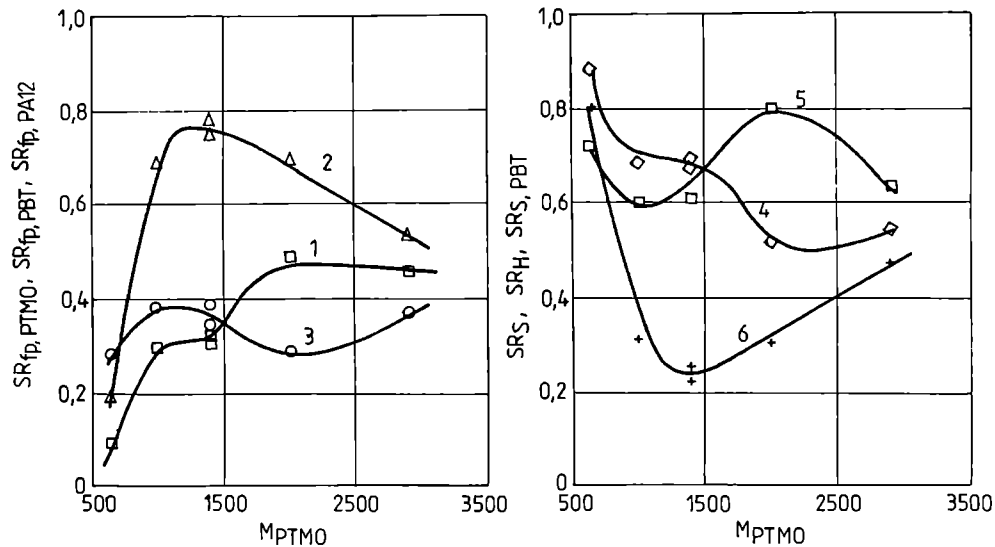
Ponieważ oba powyższe równania prowadzą do takich samych wyników w_{fp} zawartych w tabeli 4 i na rys. 9, przyjęto tok rozumowania za prawidłowy.

Dotychczasowa analiza jakościowa i ilościowa budowy elastomerów TPEEA wskazuje na istotną rolę, jaka przypada fazie pośredniej w charakterystyce tych elastomerów, i nie mniej ważną rolę wpływu składu tej fazy na właściwości termiczne fazy ciągłej oraz na stopień separacji fazy miękkiej i twardej. Skład i stopień udziału fazy pośredniej determinują wiele cech TPEEA. Należy zatem rozszerzyć wiedzę o tej fazie, oceniając udziały poszczególnych bloków wchodzących w jej skład w stosunku do udziałów odpowiednich bloków w TPEEA oraz w stosunku do udziału fazy pośredniej, a nie tak, jak to miało miejsce w dotychczasowych roz-



Rys. 9. Udziały bloków i składy faz TPEEA II serii: a — w_{PTMO} , b — w_{PBT} , c — w_{PA12} , d — $w_{n,POcor}$, e — $w_{c,PO}$, f — $w_{x,PBT}$, g — $w_{fp,PO}$, h — $w_{fp,PBT}$, i — $w_{fp,PA}$, j — $w_{c,PA}$

Fig. 9. Blocks parts and compositions of phases of TPEEA (series II)



Rys. 10. Zależność stopni rozdzielenia fazy pośredniej, miękkiej i twardej od c. cz. bloku PTMO (M_{PTMO}) w warunkach stałych wartości c. cz. PA12 = 2000 i c. cz. PTMO = 1000; 1 — $SR_{fp,PTMO}$, 2 — $SR_{fp,PBT}$, 3 — $SR_{fp,PA12}$, 4 — SR_S , 5 — SR_H , 6 — $SR_{S,PBT}$

Fig. 10. The dependence of separation degrees of intermediate, soft and hard phases on the molecular weight of PTMO block (M_{PTMO}) in conditions of constant values $M_{PA12} = 2000$ and $M_{PTMO} = 1000$

ważaniach — w stosunku do terpolimeru. Stosunki udziałów $w_{fp,PO}/w_{PO}$, $w_{fp,PA}/w_{PA}$ i $w_{fp,PBT}/w_{PBT}$ są miarami oceniającymi jaka część z całości danego bloku znajduje się w fazie pośredniej. Są to zatem stopnie rozdzielenia bloków tworzących tę fazę. W odniesieniu do ocenianych elastomerów będą one zdefiniowane następująco:

$SR_{fp,PO4} = w_{fp,PTMO}/w_{PTMO}$ — stopień rozdzielenia bloków PTMO fazy pośredniej,

$SR_{fp,PA12} = w_{fp,PA12}/w_{PA12}$ — stopień rozdzielenia bloków PA12 fazy pośredniej,

$SR_{fp,PBT} = w_{fp,PBT}/w_{PBT}$ — stopień rozdzielenia bloków PBT fazy pośredniej.

Definicje stopnia separacji PTMO fazy miękkiej SR_S i PA12 fazy twardej $SR_H = w_{c,H}$ zostały podane wcześniej. Ponieważ wartość $w_{x,PBT}$ w nie mniejszym stopniu niż wartość SR_S decyduje o właściwościach fazy miękkiej, a tym samym i elastomeru, wprowadziłem miarę wpływu $w_{x,PBT}$ na tę fazę:

$SR_{S,PBT} = w_{x,PBT}/w_{PBT}$ — stopień rozdzielenia bloków PBT fazy miękkiej oraz $w_{x,PBT}/SR_S$ — udział bloków PBT w fazie miękkiej (tabela 4).

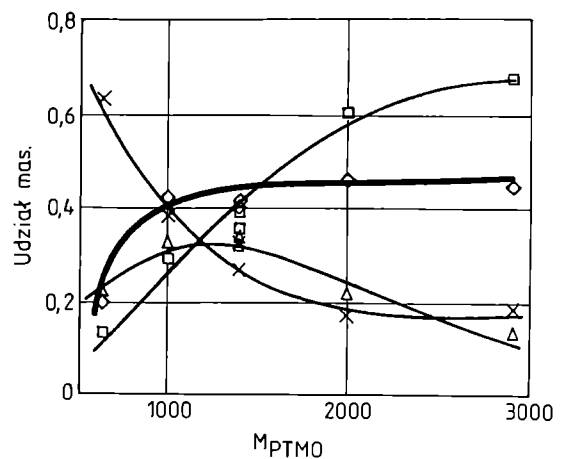
Z kolei stosunki $w_{fp,PO}/w_{fp}$, $w_{fp,PA}/w_{fp}$ i $w_{fp,PBT}/w_{fp}$ oceniają, jaką część fazy pośredniej stanowi dany blok — są one ułkami masowymi tej fazy. Zależności zdefiniowanych stopni rozdzielenia i udziałów od ciężaru cząsteczkowego bloku PTMO przedstawiają rys. 10 i 11.

Zestawienie stopni rozdzielenia poszczególnych bloków fazy pośredniej oraz faz miękkiej i twardej uzasadnia zaproponowanie (intuicyjnie przewidywanej) tezy, że faza pośrednia jest wynikiem niedoskonałości separacji fazy miękkiej i twardej. Krzywe separacji bloków w fazie pośredniej stanowią lustrzane odbicie krzywych separacji tych bloków w fazie miękkiej i twardej. Skład fazy pośredniej jest jakby negatywem fazy miękkiej i twardej.

Tabela 5 zawiera podstawowe właściwości fizyczne opisanych elastomerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n-$. Na ich podstawie można stwierdzić, że aby TPEEA miał dobre cechy użytkowe musi spełniać następujące warunki:

— ciężar cząsteczkowy bloku PA12 musi być równy lub większy od 2000 g/mol ($M_{n,PA12} \geq 2000$),

— ciężar cząsteczkowy bloku PTMO powinien zawierać się w przedziale od 1000 do 1400 g/mol ($1000 \leq M_{n,PTMO} \leq 1400$),



Rys. 11. Zależność udziałów masowych bloków PTMO, PBT i PA12 fazy pośredniej w fazie pośredniej od c. cz. bloku PTMO (M_{PTMO}); seria II, linia gruba — udział fazy pośredniej w terpolimerze; \diamond — w_{fp} , \square — $w_{fp,PO}/w_{fp}$, Δ — $w_{fp,PBT}/w_{fp}$, \times — $w_{fp,PA12}/w_{fp}$

Fig. 11. The dependence of weight parts of PTMO, PBT and PA12 blocks in the intermediate phase on the molecular weight of PTMO block (M_{PTMO}); series II, thick curve — part of intermediate phase in terpolymer

T a b e l a 5. Wybrane właściwości terpolimerów $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n$ -^{a)}
 T a b l e 5. Some properties of $-(PBT-b-PTMO-b-PA12)_n$ terpolymers

Nr próbki wg tabeli 1	$[\eta]$ dl/g	c_{COOH} $\mu\text{eq}/10^6\text{g}$	MFR g/10 min	H Shore A	H Shore D	p_{H_2O} , %	$p_{benz.}$, %	σ_{pl} MPa	σ_r , MPa	E, MPa	ϵ , %	Δl_{100} , %	Δl_{100}^{24h} , %	T_m^p , °C	T_m^k , °C
1	0,42	119,4	72,5	85	25	2,59	131	5,9	9,2	—	220	28	20	90	104
2	1,70	119,0	0,59	92	30	2,38	113	—	16,4	32,5	290	12	8	131	145
3	1,85	78,3	3,48	—	54	1,76	72	14,1	19,4	102	135	31	26	146	164
4	1,25	117,6	3,52	—	37	1,34	104	8,7	13,33	42,6	210	28	20	128	143
5	1,59	100,0	3,23	94	32	1,39	117	—	11,5	38,2	225	11	8,5	126	137
6	1,66	131,1	4,16	93	32	1,88	122	—	10,2	30,1	250	10	7	128	140
7	1,54	103,5	4,67	91	31	1,97	134	—	10,1	29,7	245	16	9	130	140
8	1,06	111,8	5,14	90	31	2,12	139	—	9,8	30,5	295	16	10	122	136
9	0,92	146,0	11,65	77	23	2,27	187	—	7,5	28	292	18	10	115	130

^{a)} $[\eta]$ — graniczna liczba lepkościowa po 200 min polikondensacji, c_{COOH} — stężenie grup karboksylowych, MFR — masowy wskaźnik szybkości płynięcia, H — twardość, p_{H_2O} i $p_{benz.}$ — pęcznienie odpowiednio w wodzie i benzenie, σ_{pl} — naprężenie na granicy plastyczności, σ_r — naprężenie zrywające, E — moduł Younga, ϵ — wydłużenie przy zerwaniu, Δl_{100} i Δl_{100}^{24h} — odkształcenie trwale po cyklu "wydłużenie o 100% — powrót" odpowiednio po 5 min i po 24 h, T_m^p i T_m^k — odpowiednio początkowa i końcowa temperatura procesu topnienia badanego metodą optyczną.

— stopień polimeryzacji bloku PBT nie może przekraczać 7 ($DP_{PBT} \leq 7$).

PODSUMOWANIE

Wszystkie przedstawione w niniejszym artykule dane dotyczące właściwości fizycznych i fazowych układu, w którym jeden składnik (blok sztywny PBT) rozpuszcza się całkowicie lub częściowo w dwóch pozostałych składnikach (PTMO i PA12) nie rozpuszczających się w sobie, skłaniają do sformułowania następującej tezy: taki rozpuszczalny składnik spełnia rolę plastyfikatora fazy pośredniej (obniża jej T_g) i kompatybilizatora na granicy faz, a zarazem stabilizatora struktury ("płynne" przejście fazy twardej w miękką — wytworzenie wokół fazy rozproszonej warstwy lepkością — otoczki). Dodatkowy trzeci blok umożliwia dzięki temu otrzymanie typowych termoplastycznych elastomerów o bardzo dobrej charakterystyce wysokoelastycznej (sprężystości kauczukopodobnej).

LITERATURA

[1] Meier D. J.: *NATO ASI Ser. Ser. E* 1985, nr 89, 173. [2] Holden G.: "Thermoplastic Elastomers" w "Polymeric Materials Encyclopedia" (red. Salamone J. C.), Nowy Jork: CRC Press 1996, t. 11., str. 8343—8353. [3] Holden G., Legge N. R., Quirk R., Schoeder H. E.: "Thermoplastic Elastomers", Hanser Pub., Monachium 1996. [4] Roslaniec Z.: "Układy polimerowe o właściwościach elastotermoplastycznych", Wyd. Politechniki Szczecińskiej 1993, str. 1—182. [5] Xie M., Camberlin Y.: *Macromol. Chem.* 1986, 187, 383. [6] Bates F. S., Fredrickson G. H.: *Physics Today*, February 1999, 32. [7] Folkes M. J.: "Processing, Structure and Properties of Block Copoly-

mers", Elsevier Appl. Sci. Pub., Londyn 1985. [8] Camberlin Y., Pascault J. P.: *J. Polym. Sci.* 1983, 21, 415. [9] Dominghaus H.: "Plastic for Engineerers; Properties, Application", Hanser Pub., Monachium 1993. [10] Dominghaus H.: *Plastverarbeiter* 1989, 40, nr 1, 39; nr 2, 42; nr 3, 30.

[11] Whelan A., Lee K. S.: "Thermoplastic Rubbers in Developments in Rubber Technology", Applied Science Publishers, Nowy Jork 1988. [12] Hofmann W.: *Kunststoffe* 1987, 77, 767. [13] Vallance M. A., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1984, 17, 1208. [14] Castles J. L., Vallance M. A., Mc Kenna J. M., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1985, 23, 2119. [15] Cella R. J.: *J. Polym. Sci. Symp.* 1973, 42, 727. [16] Buck W. H., Cella R. J., Gladding E. K., Wolfe J. R.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1974, 48, 47. [17] Shen M., Mehra U., Nunomi M., Koberstein J. T., Cooper S. L.: *J. Appl. Phys.* 1974, 45, 4182. [18] Lilaonitkul A., West J. C., Cooper S. L.: *J. Macromol. Sci. Phys.* 1976, B12, nr 4, 563. [19] Wegner G., Fujii T., Meyer W., Lieser G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1978, 74, 295. [20] Wegener G.: *Kautsch., Gummi, Kunstst.* 1978, 31, 67.

[21] Wegener G.: *Angew. Makromol. Chem.* 1977, 58/59, 37. [22] North A. M., Pethrick R. A., Wilson A. D.: *Polymer* 1978, 19, 923. [23] Lembicz F.: *Polimery* 2000, 45, 536. [24] Stevenson J. C., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1988, 21, 309. [25] Fakirov S., Gogeva T.: *Makromol. Chem.* 1990, 191, 603. [26] Gogeva T., Fakirov S., Mishiney J., Sarkisova L.: *Acta Polym.* 1990, 41, 31. [27] Stonecki J.: *Polymer* 1990, 31, 1464. [28] Ukielski R., Wojcikiewicz H.: *Intern. Polym. Sci. Technol.* 1984, nr 11, T/65. [29] Ukielski R., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1983, 28, 141. [30] Ukielski R., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1983, 28, 224.

[31] Słonecki J.: "Struktura i niektóre właściwości kopolimów (estro-eterów)", Wyd. Politechniki Szczecińskiej 1992, str. 1—150. [32] Lembicz F., Ukielski R.: *Makromol. Chem.* 1985, 186, 1679. [33] Lembicz F., Ukielski R.: *Poli-*

mercy 1985, 30, 105. [34] Chang Y. J. P., Wilkes G. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1975, 13, 455. [35] Dequatre C., Camberlin Y., Pillot C., Pascault J. P.: *Angew. Makromol. Chem.* 1978, 72, 11. [36] Fakirov S., Fakirov C., Fischer E. W., Stamm M.: *Polymer* 1991, 32, 1173. [37] Bonart R.: *Polymer* 1979, 20, 1389. [38] Biggi A., della Fortuna G., Perego G., Zotteri L.: *Kautsch., Gummi, Kunstst.* 1981, 34, 349. [39] Sorta E., della Fortuna G.: *Polymer* 1980, 21, 728. [40] Imai Y., Ogata S., Kokimoto M.: *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1984, 5, 47.

[41] Bornschlegl E., Goldbach G., Meyer K.: *Progr. Colloid & Polymer Sci.* 1985, 71, 119. [42] Hatfield G. R., Havens M.: "Poly(ether-block-amide) copolymers" w "Polymeric Materials Encyclopedia" (red. Salamone J. C.), Nowy Jork, CRC Press 1996, t. 8., str. 5917—5926. [43] Meissner B., Zilvar V.: "Fizika polymerů. Struktura a vlasnosti polymernich materialu", SNTL, Alfa, Praga 1987. [44] Van Krevelen D. W.: "Properties of Polymers, their Estimation and Correlation with Chemical Structure", Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam 1996. [45] Kuleznev V. N.: "Smesi polimerov", wyd. Khimiya, Moskwa 1980. [46] Leary D. F., Williams M. C.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1973, 11, 345. [47] Xie Y., Liu H.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1989, 10, 115. [48] Spontak R. J., Williams M. C.: *Macromolecules* 1988, 21, 1377. [49] Paul D. R., Barow J. W.: *J. Macromol. Sci. — Rev. Macromol. Chem.* 1980, C18, 109. [50] Kammer H. W. M.: *Acta Polym.* 1991, 42, 567.

[51] Pakuła T., Morawiec J., Kryszewski M.: *Polimery* 1983, 28, 263. [52] Pięłowski J.: *Polimery* 1988, 33, 420. [53] Thomas S., Gupta B. R., De S. K.: *J. Vinyl. Technol.*

1987, 9, nr 2, 71. [54] Cantow H. J., Kunz M., Klotz S., Möller M.: *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 1989, 20, 191. [55] Godowsky Yu. K., Bessonova N. P., Mironova M. M.: *Colloid Polym. Sci.* 1986, 264, 224 i 1989, 267, 414. [56] Pięłowski J., Łaskawski W.: *Angew. Makromol. Chem.* 1979, 82, 157. [57] Dietrich K., Hipp J., Schulze Ch., Versäumer H., Metz O.: *Acta Polym.* 1980, 31, 34. [58] Rosłaniec Z., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1988, 33, 360. [59] Pawlaczyk K., Ukielski R.: *Polimery* 1997, 42, 680. [60] Ukielski R.: *Polimery* 1995, 40, 160.

[61] Ukielski R.: *Polimery* 1996, 41, 286. [62] *Pat. polski* 162 304 (1993). [63] Ukielski R., Pietkiewicz D.: *Polimery* 1998, 43, 39. [64] *Pat. polski* 165 712 (1995). [65] *Pat. polski* 129 249 (1982). [66] *Pat. polski* 137 158 (1984). [67] *Pat. polski* 150 278 (1987). [68] *Pat. polski* 151 320 (1988). [69] *Pat. polski* 151 425 (1989). [70] Ukielski R.: *Polymer* 2000, 41, 1893.

[71] Ukielski R., Pietkiewicz D.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1998, B37, 255. [72] Rosłaniec Z.: *Polimery* 1999, 44, 481. [73] Balta Celleja F. J., Fakirov S., Rosłaniec Z.: *J. Macromol. Sci. — Phys.* 1998, B37, 219. [74] Balcerowiak W.: *Polimery* 1998, 43, 373. [75] Khanna Y. P., Kuhn W. O.: *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 1997, 35, 2219. [76] Pietkiewicz D., Rosłaniec Z.: *Polimery* 1999, 44, 115. [77] Aubin M., Prod'homme R. E.: *Macromolecules* 1988, 21, 2945. [78] Cheng S. Z. D., Pan R., Wunderlich B.: *Macromol. Chem.* 1988, 189, 2443. [79] Schneider H. A.: *Polymer* 1989, 30, 771. [80] Couchman P. R.: *Macromolecules* 1987, 20, 1712.

Otrzymano 21 II 2000 r.

W kolejnym zeszycie ukaza się następujące artykuły:

- Trójwymiarowa (3D) fotopolimeryzacja w stereolitografii. Cz. III. Zastosowania laserowo pobudzonej fotopolimeryzacji i trójwymiarowej stereolitografii w medycynie (*wersja angielska*)
- Żelowanie nieplastifikowanego poli(chloroku winylu) w procesie przetwórstwa
- Budowa i eksploatacja urządzeń do aktywacji folii tworzywowych
- Modyfikowanie polietylenu metodą sekwencyjnej homo- i kopolimeryzacji etylenu z α -olefinami w obecności homogenicznych katalizatorów cyrkonocenowych (*wersja angielska*)
- Katalizator cyrkonocenowy na modyfikowanej i niemodyfikowanej krzemionce jako nośniku (*wersja angielska*)
- Ocena jakości materiałów opakowaniowych żywności metodami analizy sensorycznej i instrumentalnej
- Modyfikacja tworzyw termoplastycznych włóknami celulozowymi z makulatury. Cz. II. Modyfikacja poliolefin włóknami celulozowymi z makulatury
- Katalizatory magnezowe i cyrkonocenowe w polimeryzacji etylenu (*wersja angielska*)