

ZBIGNIEW ROŚLANIEC

Politechnika Szczecińska

Instytut Inżynierii Materiałowej

Al. Piastów 19, 70-310 Szczecin

Synteza i charakterystyka terpolimerów multiblokowych z dwoma segmentami giętkimi

CZ. I. SYNTEZA I NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI TERPOLIMERÓW SILOKSANOWO-ETEROWO-ESTROWYCH

SYNTHESIS AND CHARACTERISTICS OF MULTIBLOCK TERPOLYMERS WITH TWO FLEXIBLE SEGMENTS. Part I. SYNTHESIS OF POLY(SILOXANE-ETHER-ESTER) TERPOLYMERS

Summary — *Ran-block-(ABC)_n* type poly(siloxane-ether-ester) (PEES) multiblock terpolymers were melt-polycondensed from α,ω -dihydroxy-oligo(tetramethylene oxide) (PO4) ($M = 1000$ g/mol) and α,ω -dihydroxy-oligo(dimethyl siloxane) (PDMS) ($M = 4600$ g/mol) used each as the flexible segments. GC and GPC analyses of by-products and PEES extracts revealed the composition of the terpolymer and the content of unconverted oligomers. Melting point, density, tensile strength, elongation at break, stress at 100% elongation, hardness, and rebound elasticity were determined for the terpolymers containing 4.5–33 wt.% of PDMS.

Elastomery termoplastyczne stanowią grupę nowych materiałów polimerowych łączących w sobie dużą, typową dla gumy elastyczność zarówno w niskiej, jak i podwyższonej temperaturze, z łatwością przerobu, którą charakteryzują się tworzywa termoplastyczne. Właściwości te wynikają z ich specyficznej struktury mikrofazowej.

Elastomerami takimi są najczęściej kopolimery blokowe zawierające sztywne bloki (segmenty) polistyrenowe [1, 2], poliuretanowe [3, 4], poliestrowe [5, 6] lub poliamidowe [7, 8] połączone giętkimi segmentami polidienowymi [1, 9], poliolefinowymi [10–12], poliestrowymi alifatycznymi [4], poliwęglanowymi alifatycznymi [13, 14] lub polieterowymi [15, 16].

Brak współmieszalności pomiędzy segmentami sztywnymi a giętkimi prowadzi do separacji fazowej, w wyniku której kształtują się mikrodomeny twarde dyspergowane w ciągłej fazie miękkiej (elastycznej). Domeny twarde tworzą rodzaj „węzłów fizycznych”, odpowiadających sieci chemicznej między łańcuchami wulkanizowanego kauczuku; są one więc odpowiedzialne za dużą wytrzymałość mechaniczną materiału. Natomiast udział i morfologia fazy miękkiej wpływa na elastyczność i duże odkształcenie względne, charakterystyczne dla elastomerów. Wpływ budowy chemicznej i struktury fazowej na właściwości fizyczne kopolimerów

blokowych jest nadal przedmiotem wielu prac badawczych [17–19].

Nowych informacji dotyczących warunków tworzenia struktury fazowej materiałów polimerowych o właściwościach elastotermoplastycznych mogą dostarczyć badania terpolimerów blokowych zawierających dwa różne segmenty giętkie.

Celem niniejszej pracy była synteza nowych multiblokowych terpolimerów siloksanowo-eterowo-estrowych (PEES) o zdefiniowanej budowie chemicznej, a także ocena ich struktury fazowej oraz wybranych właściwości fizycznych. Segmentami giętkimi w PEES są segmenty siloksanowe i eterowe.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do syntezy PEES zastosowano następujące substraty i substancje pomocnicze:

- tereftalan dimetylowy (DMT), firmy „Elana” SA, Toruń;
- 1,4-butanodiol (BD), firmy BASF;
- katalizator: metaloorganiczny kompleks tytanowo-magnezowy (Ti-Mg);

- Terathane — α,ω -dihydroksy-oligo(oksytetrametylen) (PO4), $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^3$ g/mol, firmy „Du Pont”;
- Polastosil — α,ω -dihydroksy-oligo(dimetylosiloksan) (PDMS), $\bar{M}_n = 4,6 \cdot 10^3$ g/mol, ZCh „Sarżyna”;
- stabilizator termiczny — fenylo-2-naftyloamina, ZCh Żarów.

Synteza terpolimerów siloksanowo-eterowo-estrowych

PEES otrzymywano na drodze trójetapowego procesu transestryfikacji, pre- i polikondensacji w fazie stopionej w reaktorze laboratoryjnym poj. 3 dm³ (L/D ~ 1) ze stali kwasoodpornej; zachowywano przy tym stałą objętość surowców stanowiącą ok. 25% pojemności reaktora. Na pierwszym etapie prowadzono transestryfikację DMT 1,4-butanodiolem w temp. 150–200°C wobec 0,05% mas. kompleksu Ti-Mg [20] jako katalizatora. Produkt uboczny, którym był metanol, oddestylowywano ze środowiska reakcji w sposób ciągły. Transestryfikację kontynuowano do konwersji przekraczającej 90%, mierzonej ilością metanolu oddestylowywanego ze środowiska reakcji. Na drugim etapie, w reakcji prepolikondensacji otrzymywano oligo(tereftalan butylenu) (PBT). Zawartość reaktora, stale mieszając, ogrzewano do temp. 220°C w warunkach zmniejszającego się do ok. 2 hPa ciśnienia, oddestylowując przy tym nadmiar BD.

W trakcie prowadzenia właściwej polikondensacji (trzeci etap) do reaktora wprowadzano PO4 i PDMS w ilościach wynikających z założonego udziału masowego ich segmentów w terpolimerze, a także zdyspergowane w PO4: 0,05% mas. katalizatora Ti-Mg i 0,5% mas. stabilizatora. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano do temp. 260°C w warunkach zmniejszającego się do ok. 0,5 hPa ciśnienia. Reakcję kontynuowano do zakończenia wzrostu lepkości stopionego polimeru. Produkt wytłaczano z reaktora w postaci żyłki, a następnie granulowano. W ten sposób otrzymano terpolimery zawierające do 33% mas. segmentów PDMS, o stałym stosunku masowym segmentów PBT do segmentów PO4.

Metody badań

Produkty uboczne odprowadzane ze środowiska reakcji na kolejnych etapach syntezy analizowano metodą chromatografii gazowej (GC) za pomocą chromatografu Chrom-4 z kolumną stalową 3 m x 3 mm wypełnioną Chromosorbem W-NAW 68:80 MESH + 50% Se-30. Program temperaturowy: 7 min w 50°C i dogrzewanie 20 deg/min do 170°C.

Graniczną liczbę lepkościową $[\eta]$ oznaczano w temp. $30 \pm 0,2^\circ\text{C}$ za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a (kapilara I) w mieszaninie fenol:trichloroetylen:toluen = 1:1:2 (stosunek obj.) i obliczano wg zależności Solomona-Ciuti [21] (1).

$$[\eta] = [2(\eta_{\text{w}} - \ln \eta_{\text{w}})]^{0,5} / c \quad (1)$$

Stężenie roztworów wynosiło ok. $5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³.

W celu oceny stopnia wbudowania PDMS w łańcuch PEES przeprowadzono 50-krotną ekstrakcję wybranych próbek polimerów wrzącym toluenem w aparacie Soxhleta. Do identyfikacji składników ekstraktu użyto spektrofotometru w podczerwieni (Specord IR 75, „Carl Zeiss”, Jena).

Oznaczano także suchą pozostałość po ekstrakcji oraz ciężary cząsteczkowe wyekstrahowanych związków. W tym celu suchą pozostałość ekstrahowano za pomocą THF, rozdzielając ją na rozpuszczalną w THF frakcję małocząsteczkową i, jako resztę, frakcję oligomeryczną rozpuszczalną w toluenie. Próbkami porównawczymi były PDMS i PO4.

Ciężar cząsteczkowy oligomerów oznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC), stosując chromatograf Shimadzu C-R4A; jako detektor służyły refraktometr różnicowy i spektrometr UV ($\lambda = 254$ nm). Wypełnieniem kolumny żelowej był Chrompack, PL-Gel, 10^4 – 10^2 Å, a jako rozpuszczalniki stosowano toluen i THF. Stężenie badanego roztworu wynosiło ok. $1,6 \cdot 10^{-2}$ g/cm³, szybkość przepływu 1 cm³/min, temperatura oznaczania 36°C.

Próbki do badań właściwości mechanicznych formowano metodą wtryskiwania pod ciśnieniem ok. 50 MPa i w temp. o ok. 20°C wyższej od temperatury topnienia (T_f) PEES wyznaczonej za pomocą mikroskopu Boetiusa; temperatura formy wynosiła 40–60°C.

Gęstość próbek PEES oznaczano metodą kolumny gradientowej.

W celu zbadania właściwości mechanicznych PEES podczas rozciągania zastosowano maszynę wytrzymałościową Instron TMM 1161. Oznaczano wytrzymałość na rozciąganie (R_t), wydłużenie przy zerwaniu (ϵ_r) i naprężenie przy 100% wydłużenia (σ_{100}). Szybkość rozciągania w tych pomiarach wynosiła 100 mm/min.

Twardość (H) w skali ShA i ShD badano stosując twardościomierz firmy „Carl Franc” GmbH. Oznaczano również elastyczność przy odbiciu wg Schoba (η_{Sch}). Sposób oceny tych właściwości mechanicznych był zgodny z obowiązującymi normami, odpowiednio: PN-82/C-04205, PN-80/C-04238 i PN-88/C-04255.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Trójetapowa polikondensacja w fazie stopionej z zastosowaniem DMT, BD oraz dwóch oligodioli (PO4 i PDMS) jako surowców wyjściowych prowadzi do multiblokowych terpolimerów siloksanowo-eterowo-estrowych o wzorze ogólnym (I).

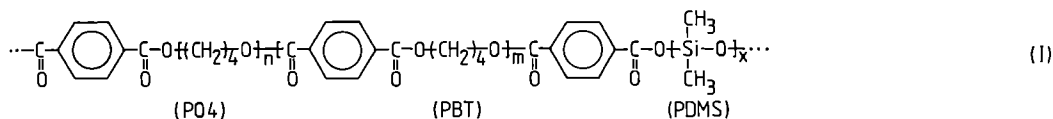


Tabela 1. SKŁAD I CHARAKTERYSTYKA PEES

Nr próbki	Udział segmentów w terpolimerze, % mas.			$[\eta]$ dl/g	T_g °C	d g/cm ³	η_{Sch} %	H ShD (A)	R_f MPa	σ_{100} MPa	ϵ_r %
	PBT	PO4	PDMS								
1	45	55	0	1,16	200—203	1,17	50	35	23	11,5	600
2	43	52	5	0,95	201—203	1,17	49	34	23	11,6	550
3	41	50	9	0,94	198—200	1,165	47	34	15	11,5	450
4	39	48	13	0,80	212—214	1,14	50	37	12	10,5	400
5	37,5	45,5	17	0,83	209—211	1,165	48	36	3,5	—	60
6	34,5	42,5	23	0,86	211—214	1,15	44	31 (93)	4	—	20—500 ^{*)}
7	32	39,5	28,5	0,77	210—213	1,135	40	27 (91)	4	—	20—600 ^{*)}
8	30	37	33	0,82	208—210	1,125	34	21 (83)	3,5	—	10—1100 ^{*)}

*) W trakcie rozciągania próbki ulegały „rozwłóknianiu” i częściowemu zrywaniu w podanym przedziale wydłużenia.

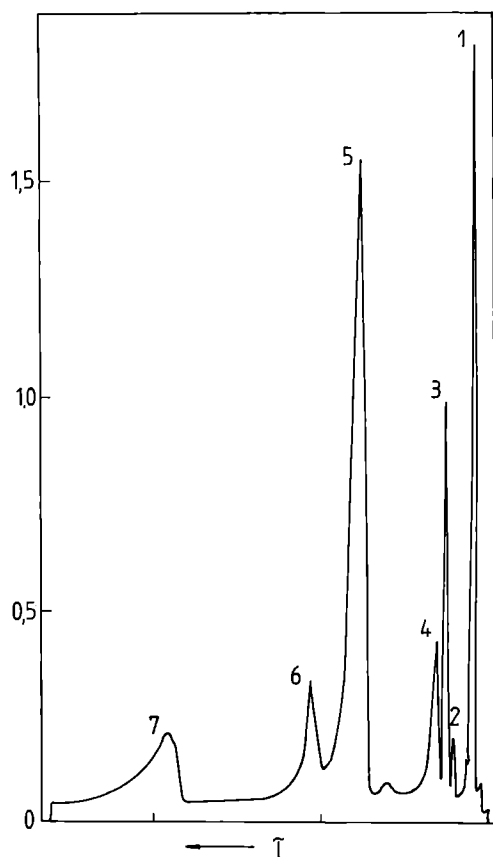
Udział masowy poszczególnych segmentów PEES ustalano na podstawie stechiometrycznych ilości głównych składników wprowadzanych do reaktora. Skład otrzymanych terpolimerów oraz ich charakterystykę zawiera tabela 1.

W produktach ubocznych oddestylowanych ze środo-

wiska reakcji na każdym z etapów syntezy mogą znajdować się niewielkie ilości DMT, co zapewne wpływa na zmianę składu terpolimeru. Przykładowy chromatogram produktów ubocznych oddestylowanych na etapie polikondensacji przedstawia rys. 1. Ilościowa analiza chromatograficzna tych produktów w przypadku każdej z syntez, wykonywana według procedury opisanej wcześniej [22, 23], pozwoliła na ustalenie, że rzeczywisty udział segmentu PBT w terpolimerze nie różni się więcej niż o 2% w stosunku do udziału teoretycznego obliczonego na podstawie wstępnych danych stechiometrycznych. Ze sposobu prowadzenia reakcji wynika natomiast, że rozkład poszczególnych segmentów w łańcuchu polimerowym powinien być przypadkowy: *ran-blok*-(ABC)_n.

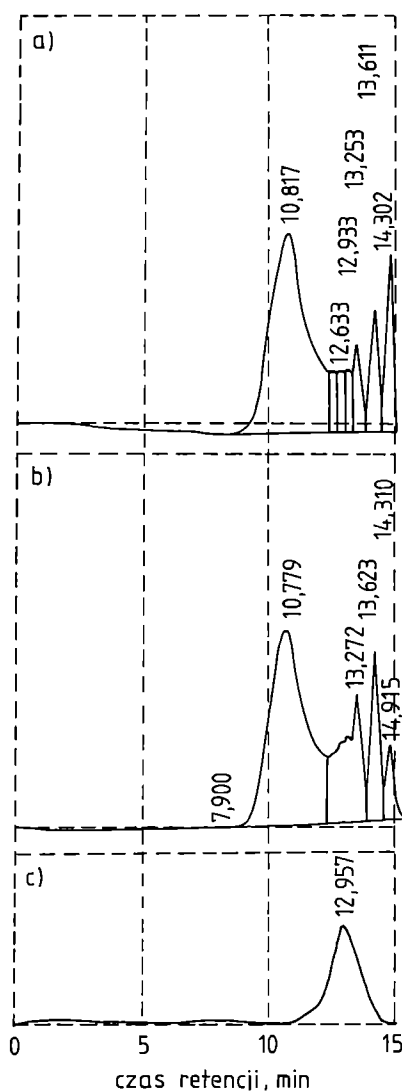
Znana jest tendencja PDMS do degradacji termicznej katalizowanej grupami hydroksylowymi i związkami metaloorganicznymi z utworzeniem produktów (oligomerów) cyklicznych [24]. Takie właśnie warunki występują w trakcie prowadzenia reakcji polikondensacji, w związku z czym część PDMS mogła pozostać nie wbudowana w łańcuch polimeru. W celu ustalenia ilości nie związanego PDMS przeprowadzono badania składu ekstraktu toluenowego terpolimeru o największym udziale PDMS (tabela 1, próbka 8) w porównaniu z ekstraktem z kopoli(etero-estru) (PEE — próbka 1) stosując metodę chromatografii żelowej. Z polimerów wyekstrahowano odpowiednio 13,45 i 6,7% mas. suchej pozostałości, z czego 34% pierwszej i 99% drugiej stanowiły frakcje rozpuszczalne w THF. Wyniki analiz przedstawiają rys. 2 i 3 oraz tabela 2. Na ich podstawie można sądzić, że głównymi składnikami tych frakcji są oligomeryczne kopoli(etero-estry) ($\bar{M}_n = 8-9 \cdot 10^3$ g/mol), nie przereagowany lub częściowo podstawiony kwasem tereftalowym PO4 ($\bar{M}_n = 930-1300$), jak również glikole di- i tributylenowe ($\bar{M}_n$: 140, 200—210, 380—390). Udział poszczególnych składników frakcji małowcząsteczkowych w przeliczeniu na segment polieterowy jest zbliżony w przypadku wszystkich syntetyzowanych PEES.

Pozostałość frakcji rozpuszczalnej tylko w toluenie po oddzieleniu z niej małowcząsteczkowej frakcji rozpusz-



Rys. 1. Chromatogram produktów ubocznych oddestylowanych w trakcie syntezy PEES (próbka 5 wg tabeli 1): 1 — metanol, 3 — THF, 2 i 4 — aldehydy $C_{3,4}$, 5 — BD, 6 i 7 — glikole di- i tributylenowe

Fig. 1. Gas chromatograms of PEES synthesis by-products (cf. Table 1, sample 5): 1 — methanol, 2 and 4 — $C_{3,4}$ aldehydes, 3 — THF, 5 — BD, 6 and 7 — di and tributylene glycols



Rys. 2. Wyniki badań metodą GPC ekstraktu toluenowego: a) PEES — próbka 8, b) PEE — próbka 1, c) wyjściowy PO4; frakcje małowcząsteczkowe rozpuszczalne w THF

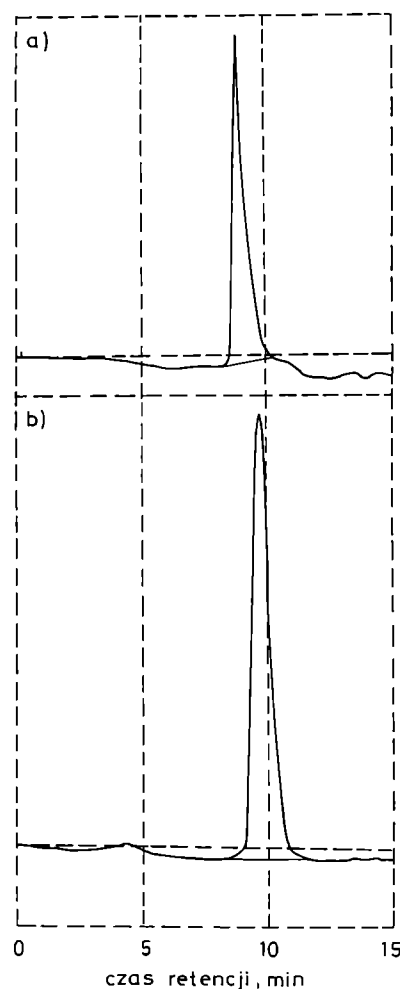
Fig. 2. GPC data for toluenic extracts of (a) PEES (sample 8), (b) PEE (sample 1), (c) starting PO4; THF-soluble low-M fractions

Tabela 2. WYNIKI ANALIZY METODĄ CHROMATOGRAFII ŻELOWEJ MAŁOCZĄSTECZKOWEJ FRAKCJI EKSTRAKTU TOLUENOWEGO Z PEE I PEES

PEES, próbka 8				PEE, próbka 1			
czas retencji min	$\bar{M}_n^{*)}$ g/mol	$w_f^{*)}$ % mas.	$w_p^{*)}$ % mas.	czas retencji min	$\bar{M}_n^{*)}$ g/mol	$w_f^{*)}$ % mas.	$w_p^{*)}$ % mas.
10,817	8400	64,2	7,9	10,779	8600	62,4	7,6
12,633	1300	3,3	0,44	-	-	-	-
12,933	960	3,7	0,46	13,272	930	12,8	1,56
13,253	590	3,1	0,37	-	-	-	-
13,611	390	6,1	0,76	13,623	380	8,9	1,09
14,302	210	8,1	1,00	14,31	200	10,9	1,33
14,912	140	11,5	1,43	14,915	140	4,9	0,6

^{*)} $\bar{M}_n$ — liczbowo średni ciężar cząsteczkowy frakcji, w_f — udział frakcji w próbce z ekstrakcji, w_p — udział frakcji w przeliczeniu na segment polieterowy.

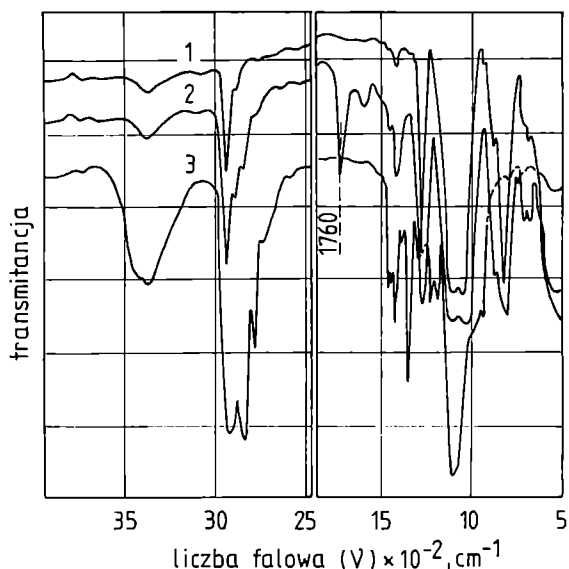
czalnej w THF, występującej wyłącznie w ekstrakcie z PEES, ma średni ciężar cząsteczkowy $\bar{M}_n = 2,9 \cdot 10^3$ g/mol oraz duży stopień polidispersji ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 5,1$) (rys. 2). Badania spektrofotometryczne w podczerwieni (spektrogram 2 na rys. 4) wskazują na obecność ugrupowań karbonylowych C=O ($\nu \approx 1760$ cm⁻¹). Można zatem sądzić, że jest to frakcja terpolimeru o dużej zawartości segmentów PDMS. Jej udział w terpolimerze, w przeliczeniu na segment PDMS, wynosi ok. 27% mas.



Rys. 3. Wyniki badań metodą GPC ekstraktu toluenowego: a) PEES — próbka 8, frakcja nierozpuszczalna w THF, b) wyjściowy PDMS

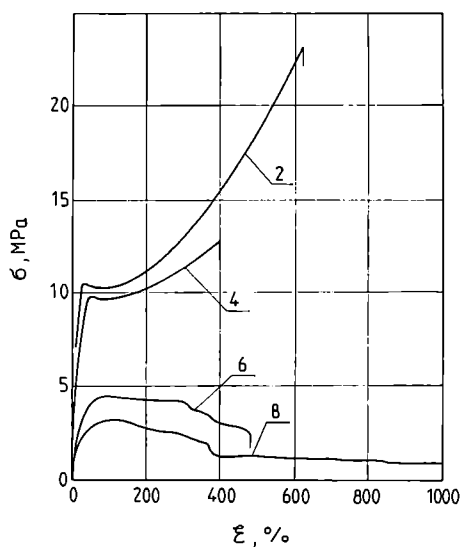
Fig. 3. GPC data for toluenic extracts of PEES (sample 8): (a) THF-insoluble oligomer, (b) starting PDMS

Z wyników badań właściwości mechanicznych próbek PEES można wnioskować, że w miarę zwiększania udziału segmentu siloksanowego w terpolimerze do 13% mas. wytrzymałość na rozciąganie (R_r) i wydłużenie w chwili zerwania (ϵ_r) nieco zmniejszają się, przy czym zostaje zachowany podobny charakter zależności $\sigma = f(\epsilon)$ (rys. 5, krzywe 2 i 4). W przypadku większego udziału PDMS wytrzymałość jest mała, a przebiegi krzywych $\sigma = f(\epsilon_r)$ zmieniają swój charakter (krzywe 6 i 8).



Rys. 4. Wyniki analizy spektrofotometrycznej w podczerwieni: 1 — PDMS użyty do syntezy, 2 — ekstrakt toluenowy z PEES (próbka 8, frakcja nierozpuszczalna w THF), 3 — PEE (próbka 1)

Fig. 4. IR spectroscopic data of (1) starting PDMS, (2) PEES (sample 8, THF-insoluble fraction) toluenic extract, (3) PEE (sample 1)

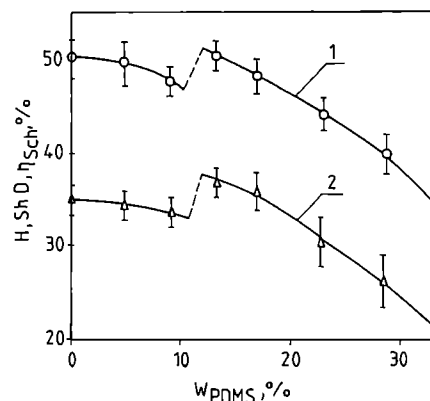


Rys. 5. Zależność naprężenia przy rozciąganiu (σ) próbek PEES od wydłużenia (ϵ); oznaczenia krzywych odpowiadają numerom próbek w tabeli 1

Fig. 5. Stress-elongation relationship, $\sigma = f(\epsilon)$, for PEES (for symbols cf. Table 1)

Próbki w trakcie rozciągania ulegają „rozwłóknianiu”, występuje płynięcie i duże (przekraczające 1000%) wydłużenie względne (krzywa 8).

Udział segmentów PDMS wpływa również bardzo wyraźnie na inne właściwości PEES (rys. 6, tabela 1), przy czym widoczna jest nieciągłość charakteru tych zmian w przedziale 9—13% zawartości PDMS. Powo-



Rys. 6. Wpływ udziału segmentów PDMS (w_{PDMS}) w PEES na jego elastyczność przy odbiciu — η_{Sch} (krzywa 1) i twardość — H (krzywa 2)

Fig. 6. Rebound elasticity (η_{Sch} , curve 1) and hardness (H , curve 2) of PEES in relation to the content of PDMS segments

dem takiego zachowania może być zmiana struktury fizycznej materiału w tym obszarze jego składu.

WNIOSKI

W wyniku polikondensacji DMT z BD oraz PO4 i PDMS otrzymano multiblokowe terpolimery siloksanowo-eterowo-estrowe zawierające 5—33% mas. segmentów PDMS. Wyniki chromatograficznych badań ekstraktów toluenowych świadczą o dużym stopniu przereagowania PDMS, co nie przesądza jednak o rzeczywistym ciężarze cząsteczkowym oraz sposobie rozmieszczenia tego segmentu w makrocząsteczce terpolimeru. Stosunkowo duży ciężar cząsteczkowy PDMS stosowanego do syntezy ($\bar{M}_n = 4,6 \cdot 10^3$ g/mol) oraz znaczne różnice jego właściwości fizycznych w porównaniu z właściwościami pozostałych segmentów, mogą być powodem występowania w PEES łańcuchów o większej niż średnia zawartość PDMS, a w konsekwencji — nieciągłości w zmianach właściwości terpolimeru wraz ze wzrostem udziału PDMS. Wydaje się, że wyjaśnienia tego zjawiska należy szukać w specyficznej budowie fazowej PEES.

Pracę wykonano w ramach projektu badawczego Nr 7S2 05 018 06 finansowanego przez KBN.

LITERATURA

1. Sakamoto J., Sakurai S., Doi K., Nomura S.: *Polymer* 1993, **34**, 4837.
2. Storey R. F., Chisholm B. J., Choate K. R.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1994, **A31**, 969.
3. Spathis G., Niaounakis M., Kontou E., Apekis L., Pissis P., Christodoulides C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1994, **54**, 831.

4. Barreiro M. F., Dias R. C. S., Costa M. R. N.: *Macromolecules* 1994, **27**, 7650.
5. Stevenson J. C., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1988, **21**, 1309.
6. Roger A., Phillips J., McKenna J. M., Cooper S. L.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1994, **32**, 791.
7. Gaymans R. J., de Haan J. L.: *Polymer* 1993, **34**, 4360.
8. Chung L. Z., Kou D. L., Teh Hu A., Tsai H. B.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1992, **30**, 951.
9. Li C., Goodman S. L., Albrecht R. M., Cooper S. L.: *Macromolecules* 1988, **21**, 2367.
10. Mathew I., George K. E., Francis D. J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1994, **217**, 51.
11. Boutevin B., Khamlichi M., Pietrasanta Y., Robin J. J.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, **55**, 191.
12. Boiteux G., Cuve' L., Pascault J. P.: *Polymer* 1994, **35**, 173.
13. Roślaniec Z., Ezquerro T. A., Balta-Calleja F. J.: *Colloid. Polym. Sci.* 1995, **273**, 58.
14. Listoś T., Kuran W.: *Makromol. Chem.* 1994, **195**, 977.
15. Słonecki J.: *Acta Polym.* 1991, **42**, 655.
16. Słonecki J.: *Polimery* 1991, **36**, 325; 1991, **36**, 422; 1992, **37**, 19.
17. Bates F. S., Fredrikson G. H.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1990, **41**, 525.
18. Kennedy J. P., Midha S., Tsunogae Y.: *Macromolecules* 1993, **26**, 429.
19. Matsen M. W., Schick M.: *Macromolecules* 1994, **27**, 7157.
20. *Pat. polski* 137 158 (1983).
21. Solomon D. F., Ciuta J. Z.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1962, **6**, 683.
22. Roślaniec Z., Wojcikiewicz H.: *Polimery* 1988, **33**, 360.
23. Roślaniec Z.: *Polymer* 1992, **33**, 1717.
24. Flaningam O. L., Langley N. R.: „Physical properties and polymer structure” w: Smith A. L. (red.), „The analytical chemistry of silicones”, John Wiley & Sons Inc., Nowy Jork 1991, str. 135.

Otrzymano 30 XII 1996 r.



HOUNSFIELD
TEST EQUIPMENT LTD

6 Perrywood Business Park, Honeycrock Lane,
Salfords, Redhill, Surrey RH1 5DZ, England
Tel: 0737 765001
Fax: 0737 764768 Telex: 262982 HTE G

UNIWERSALNE ANGIELSKIE ZRYWARKI W KLASIE 0,5

- Szeroka gama uchwytów
- Ekstensjometry
- Komory klimatyczne do badań, przygotowywania i sezonowania próbek

Atrakcyjne ceny, leasing
Sześć lat na rynku polskim

Wyłączny dystrybutor:
ToRoPol Sp. z o.o.
03-620 Warszawa ul. Czarna Droga 27A
tel./fax: 22/6790973; 6799395; 6797164

