

Wpływ długości oligoamidowego bloku giętkiego na strukturę i właściwości multiblokowych poli(amido-*b*-amidów) (PAA)

Marta Piątek*,
Ryszard Ukielski**,
Sławomir Borysiak***

W artykule omówiono poli(amido-*b*-amidy) (PAA) należące do grupy termoplastycznych elastomerów multiblokowych. Tego typu polimery zbudowane są z oligoamidowych bloków sztywnych i oligoamidowych bloków giętkich. Jako bloki sztywne stosowano oligo(laurynolaktam) (PA12). Oligoamidowy blok giętki otrzymano z kwasu dilynoleinowego (DLA) i heksametylenodiaminy (HMDA).

Zostały oznaczone: graniczna liczba lepkościowa (GLL), pęcznienie w benzenie (S_{benz}), temperatura topnienia (T_m), twardość (H) oraz właściwości mechaniczne.

Aby zbadać wpływ ciężaru cząsteczkowego bloków giętkich na strukturę fizyczną PAA wykonano badania kopolimerów metodami DSC, DMTA i WAXS.

Słowa kluczowe: elastomery termoplastyczne multiblokowe, bloki sztywne i giętkie, struktura fazowa, właściwości użytkowe

The effect of oligoamide soft block's length on the structure and properties of multiblock poly(amide-*b*-amide)s (PAA)

*Poly(amide-*b*-amide)s – multiblock thermoplastic elastomers were discussed in this paper. These type of polymers were build from oligoamide hard block and oligoamide soft block. As hard block was used oligo(lauro lactam) (PA12), oligoamide soft block was prepared from dilinoleic acid (DLA) and 1,6-hexamethylene diamine (HMDA).*

The limiting viscosity number (GLL), equilibrium swelling in benzene (S_{benz}), melting point (T_m), hardness (H) and mechanical properties were determined.

The influence of soft block content on structure (PAA) was analyzed by DSC, DMTA, WAXS method.

Key words: multiblock thermoplastic elastomers, soft and hard blocks, phase structure, functional properties

1. Wstęp

Charakterystyczne właściwości elastomerów termoplastycznych są wynikiem ich specyficznej struktury mikrofazowej. TPE multiblokowe są materiałami składającymi się z fragmentów makrocząsteczek o różnej budowie chemicznej (segmentów, bloków). Z reguły są one rozmieszczone naprzemiennie wzdłuż łańcucha głównego polimeru.

W zależności od udziału i budowy bloków (segmentów) giętkich i sztywnych, właściwości elastomerów termoplastycznych multiblokowych mogą zmieniać się w szerokim zakresie, od klasycznych termoplastów, poprzez materiały polimerowe o wysokiej elastyczności, aż do plastomerów (kity, kleje). Mogą być materiałami semikrystalicznymi lub amorficznymi [1-5].

2. Część doświadczalna

2.1. Przedmiot badań

Poli(amido-*b*-amidy) (PAA) zaliczane są do grupy termoplastycznych elastomerów multiblokowych. Kopolimery te zbudowane są z oligoamidowych bloków

* Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Biomateriałów i Technologii Mikrobiologicznych, Szczecin

** Politechnika Szczecińska, Instytut Polimerów, Zakład Elastomerów, Włókien Chemicznych i Chemii Fizycznej Polimerów, Szczecin

*** Politechnika Poznańska, Zakład Polimerów, Poznań

sztynych i oligoamidowych bloków giętkich. Substratem bloku sztywnego jest α,ω -dikarboksylowy oligolaurynolaktam (PA12) otrzymywany w wyniku hydrolytycznej polimeryzacji polikondensacyjnej z laktamu kwasu aminokarboksylowego [5-8]. Jako substrat bloku giętkiego stosuje się α,ω -dikarboksyloligoamid (PA6.36) otrzymany z kwasu dilynoleinowego (DLA) i heksametylenodiaminy (HMDA). Syntezy bloków amidowych PA12 i PA6.36 oraz kopolimerów $-(PA12-b-PA6.36)_n-$ zostały dokładnie opisane w publikacjach [6-13].

Celem pracy było zbadanie wpływu udziału wagi bloków giętkich (w_s) i sztywnych (w_h), a także ciężaru cząsteczkowego bloków giętkich na podstawowe właściwości fizyczne i mechaniczne oraz na strukturę fazową otrzymanych kopolimerów.

Materiały

- α,ω -dikarboksylowy oligolaurynolaktam (PA12) otrzymywany w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej;
- 1,4-butanodiol czysty firmy BASF, Niemcy;
- heksametylenodiamina (HMDA) czysta firmy Aldrich Chemie;
- kwas dilynoleinowy (DLA) – nazwa handlowa „Pripol 1009”, masa molowa ok. 570 g/mol, firmy Uniqema Chemie BV, Gouda, Holandia;
- katalizator: wodoroheksabutoksy-*o*-tytanian magnezowy, masa molowa 339 g/mol, otrzymywany w Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej.

2.3. Synteza

Poli(amido-*b*-amidy) otrzymuje się przez polikondensację w stopie. Pierwszy etap syntezy PAA polega na otrzymaniu oligoamidowego bloku sztywnego (PA12) w wyniku hydrolytycznej polikondensacji laurylnolaktamu [5-8]. W drugim etapie wytwarzania PAA otrzymujemy oligoamidowy blok giętki, w wyniku przedłużenia kwasu dilynoleinowego (DLA) 1,6-heksametylenodiaminą (HMDA) [9,10]. Po zakończeniu obu tych reakcji stopione produkty z pierwszego i drugiego etapu mieszano i przedłużano butanodiolem w reakcji poliestyfikacji [11-13].

2.4. Metody badań

■ Do pomiarów temperatury topnienia (T_m) tzw. metodą optyczną posłużył mikroskop Boetiusa firmy Fraz Kunster Nacht KG typ HMK. Stolik grzejny ogrzewano z szybkością 4 °/min. Określono T_m^p (rozmycie ostrych konturów próbki) i T_m^k (próbka przybiera kształt kropli).

■ Graniczną liczbę lepkościową $[\eta]$ oznaczano w temperaturze 30°C za pomocą wiskozymetru Ubbelohde'a (kapilara I) w mieszaninie fenol:trichloroetylen = 50:50% obj.; za wartość $[\eta]$ przyjmowano wyniki badania roztworów o stężeniu 0,5 g/100 ml.

■ Pęczniecie równowagowe w benzenie (Q_{benz}) badano według PN-66/C-08932.

■ Pomiary twardości (H) wykonywano aparatem „Shore D” firmy Zwick/Material Testing 3100 wg PN-80/C-04238.

■ Do oznaczania właściwości mechanicznych przy rozciąganiu wykorzystywano maszynę wytrzymałościową Instron. Pomiary naprężenia i wydłużenia przy rozciąganiu prowadzono przy prędkości rozciągania próbki 20 cm/min.

■ Pomiary metodą różnicowej kalymetrii skaninowej (DSC) prowadzono stosując urządzenie TA Instruments (DSC-910), przy szybkości ogrzewania i chłodzenia 10°/min w zakresie temperatury od -100 do 250°C.

■ Dynamiczne badania mechaniczne DMTA prowadzono w zakresie temperatury od -100°C do temperatury topnienia polimeru, z szybkością ogrzewania 1°/min. Stosowano aparat DMTA Polymer Laboratories Mk-II, przy częstotliwości 35 Hz.

■ Pomiary metodą szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej WAXS prowadzono za pomocą dyfraktometru TUR M62 (Niemcy), z goniometrem horyzontalnym szerokokątowym HZG-4. Zastosowano promieniowanie miedziowe CuK_{α} o długości fali 1,54178 Å, monochromatyzowane niklem. Dyfrakcję rejestrowano, w zakresie kątów 2° od 5 do 38°, z szybkością skanowania 2°/min, w temperaturze pokojowej oraz podwyższonej (80°C), stosując przystawkę temperaturową.

3. Wyniki i ich omówienie

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano trzy serie kopolimerów $-(PA12-b-PA6.36)_n-$, których skład i niektóre właściwości są zebrane w tabeli 1, a prawdopodobną strukturę chemiczną makrocząsteczki ilustruje wzór (I).

Zachowując stałą masę molową oligoamidowego bloku sztywnego PA12 (2000 g/mol) w kolejnych seriach zmieniano masę molową oligoamidowego bloku giętkiego PA6.36 (1200, 2500, 3800 g/mol) i jednocześnie względny udział masowy tych bloków.

Rezultaty badań termicznych wszystkich kopolimerów zestawiono w tabeli 2. Przykładowe krzywe DSC poli(amido-*b*-amidów) serii drugiej pokazano na rysunku 1.

Oznaczono temperaturę zeszklenia T_g i zmianę ciepła właściwego Δc_p fazy miękkiej oraz temperaturę krystalizacji T_c , entalpię krystalizacji ΔH_c , entalpię topnienia ΔH_m i temperaturę topnienia T_m krystalicznej fazy twardej. Dla kopolimerów serii II i III zaobserwowano i oznaczono wartości związane z topnieniem i krystalizacją fazy miękkiej ($w_s = 70\%$). Pomiary przeprowadzono w cyklu ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie z szybkością 10°/min w zakresie temperatury od -100 °C do temperatury o 50 °C wyższej od temperatury topnienia fazy krystalicznej.

Na termogramach DSC PAA serii II (rys. 1) można zaobserwować dwie przemiany: niskotemperaturową

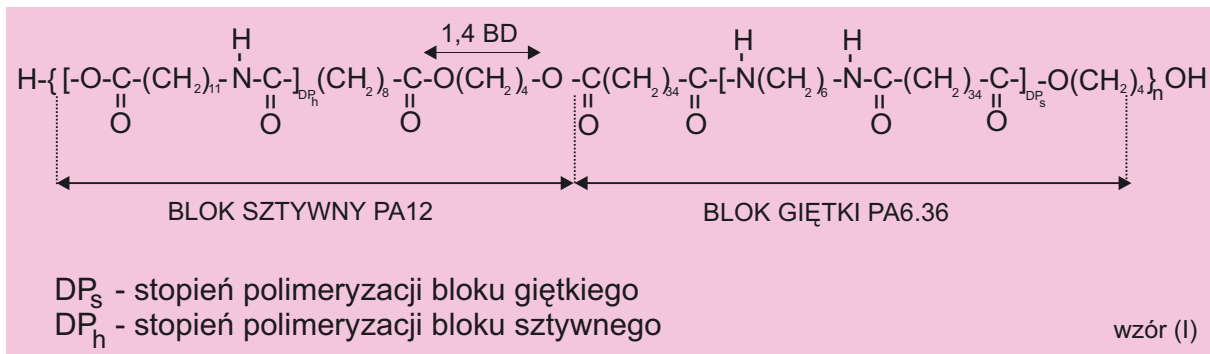


Tabela 1. Skład i wybrane właściwości kopolimerów $-(\text{PA12-}b\text{-PA6.36})_n-$ *
 Table 1. Composition and some properties of $-(\text{PA12-}b\text{-PA6.36})_n-$ copolymers

Nr poli- meru	Skład				[η] dl/g	H Sh D	σ _r MPa	ε _r %	Q _{benz} %	T _m ^p °C	T _m ^k °C	Seria
	Masa molowa PA12 g/mol	Masa molowa PA6.36 g/mol	w _h %	w _s %								
1	2000	1200	70	30	1,1	54	20	286	19	138	156	I
2	2000	1200	60	40	0,87	53	16	340	49	121	144	I
3	2000	1200	50	50	0,76	44	14,7	360	60	107	141	I
4	2000	1200	40	60	0,66	42	7,2	405	70	105	128	I
5	2000	1200	30	70	0,50	33	-	-	107	99	119	I
6	2000	1200	20	80	0,20	19	-	-	124	63	88	I
7	2000	1200	10	90	0,19	18	-	-	187	54	71	I
8	2000	2500	70	30	1,08	56	26	190	18	150	172	II
9	2000	2500	60	40	0,96	54	22	214	20	147	170	II
10	2000	2500	50	50	0,89	52	20	275	28	145	160	II
11	2000	2500	40	60	0,71	45	14	345	49	118	136	II
12	2000	2500	30	70	0,60	38	7,4	343	59	112	130	II
13	2000	2500	20	80	0,45	36	6	393	86	95	110	II
14	2000	2500	10	90	0,28	31	-	-	99	75	85	II
15	2000	3800	70	30	1,10	59	23	198	10	162	175	III
16	2000	3800	60	40	1,03	55	20	216	17	150	173	III
17	2000	3800	50	50	0,93	53	18	248	23	128	165	III
18	2000	3800	40	60	0,76	48	11	263	40	126	145	III
19	2000	3800	30	70	0,65	45	9	318	48	119	138	III
20	2000	3800	20	80	0,47	40	6	306	61	98	118	III
21	2000	3800	10	90	0,33	39	-	-	67	78	92	III

* [η] – graniczna liczba lepkościowa, H – twardość, σ_r – naprężenie zrywające, ε_r – wydłużenie przy zerwaniu, Q_(benz) – pęcznienie, T_m^p, T_m^k – początek i koniec temperatury topnienia badany mikroskopem Boëthiusa, tzw. metodą optyczną, w_h i w_s – udział wagowy bloków sztywnych i giętkich.

związaną z zeszkleniem fazy amorficznej bloku giętkiego PA6.36 oraz wysokotemperaturową – topnienia fazy krystalicznej bloku sztywnego PA12. Ze wzrostem udziału wagowego amidowego bloku giętkiego PA6.36 zwiększa się temperaturowy zakres przejścia szklistego, a temperatura zeszklenia maleje od -7 do -26°C. Wartość temperatury topnienia T_m krystalicznej fazy twardej PA12 maleje ze 153 °C do 99°C. Świadczy to o coraz słabiej wykształcającej się i coraz bardziej zdeformowanej fazie krystalicznej tego bloku. Również en-

talpia topnienia tej fazy ΔH_{m2} maleje wraz ze zmniejszającym się udziałem wagowym PA12. Stopień krystaliczności bloku sztywnego jest praktycznie stały przy udziale wagowym bloku giętkiego 70%, natomiast powyżej tego udziału jego wartość maleje. Można zaobserwować, że polimer o w_s = 80% wag. ma dwie temperatury topnienia: temperaturę topnienia bloku sztywnego PA12 (99°C) oraz giętkiego PA6.36 wynoszącą 62 °C. Natomiast polimer o udziale wagowym w_s = 90% wykazuje już tylko T_m fazy krystalicznej bloku

Tabela 2. Wyniki badań metodą DSC kopolimerów $-(PA12-b-PA6.36)_n$ serii I, II i III *
 Table 2. DSC results of investigations of $-(PA12-b-PA6.36)_n$ (series I, II, III) copolymers *

Nr poli- meru	Blok giętki								Blok sztywny						
	ΔC_p J/g °C	T_g °C	T_{m1} °C	ΔH_{m1} J/g	T_{c1o} °C	T_{c1ch} °C	ΔH_{c1o} J/g	ΔH_{c1ch} J/g	T_{m2} °C	ΔH_{m2} J/g	T_{c2o} °C	T_{c2ch} °C	ΔH_{c2o} J/g	ΔH_{c2ch} J/g	$W_{H,h}$ %
1	0,23	-19	-	-	-	-	-	-	146	46	110	-	36	-	28
2	0,21	-24	-	-	-	-	-	-	134	39	91	-	33	-	27
3	0,25	-29	-	-	-	-	-	-	113;130	29	73	-	23	-	24
4	0,26	-34	-	-	-	-	-	-	102;120	26	8,3	67	10	9	27
5	0,27	-38	-	-	-	-	-	-	95;116	18	5	45	5	8	25
6	0,30	-40	-	-	-	-	-	-	78	6	30	24	5	4	13
7	0,40	-44	-	-	-	-	-	-	46	3	14,5	-	1	-	13
8	0,19	-7	-	-	-	-	-	-	153	48	108	-	41	-	29
9	0,21	-12	-	-	-	-	-	-	146	44	105	-	39	-	31
10	0,23	-14	-	-	-	-	-	-	138	38	92	-	34	-	32
11	0,24	-16	-	-	-	-	-	-	102;121	24	29	-	15	-	25
12	0,27	-20	-	-	-	-	-	-	99; 115	15	38	-	8	-	21
13	0,27	-23	62	8	13	-	4	-	99	4	-	-	-	-	8
14	0,29	-26	67	15	19	6	8	3	-	-	-	-	-	-	-
15	0,20	-5	-	-	-	-	-	-	157	58	116	-	51	-	35
16	0,22	-9,5	-	-	-	-	-	-	113; 151	51	107	-	48	-	36
17	0,24	-13	-	-	-	-	-	-	109; 136	40	73	-	36	-	34
18	0,22	-17	-	-	-	-	-	-	107; 132	33	17	61	9,5	9	35
19	0,25	-19,5	-	-	-	-	-	-	104; 130	18	29	-	10	-	25
20	0,24	-22	54	9	31	-	7	-	96;115	5	68	-	2,5	-	10
21	0,26	-24	69	16	14	12	4,5	5	-	-	-	-	-	-	-

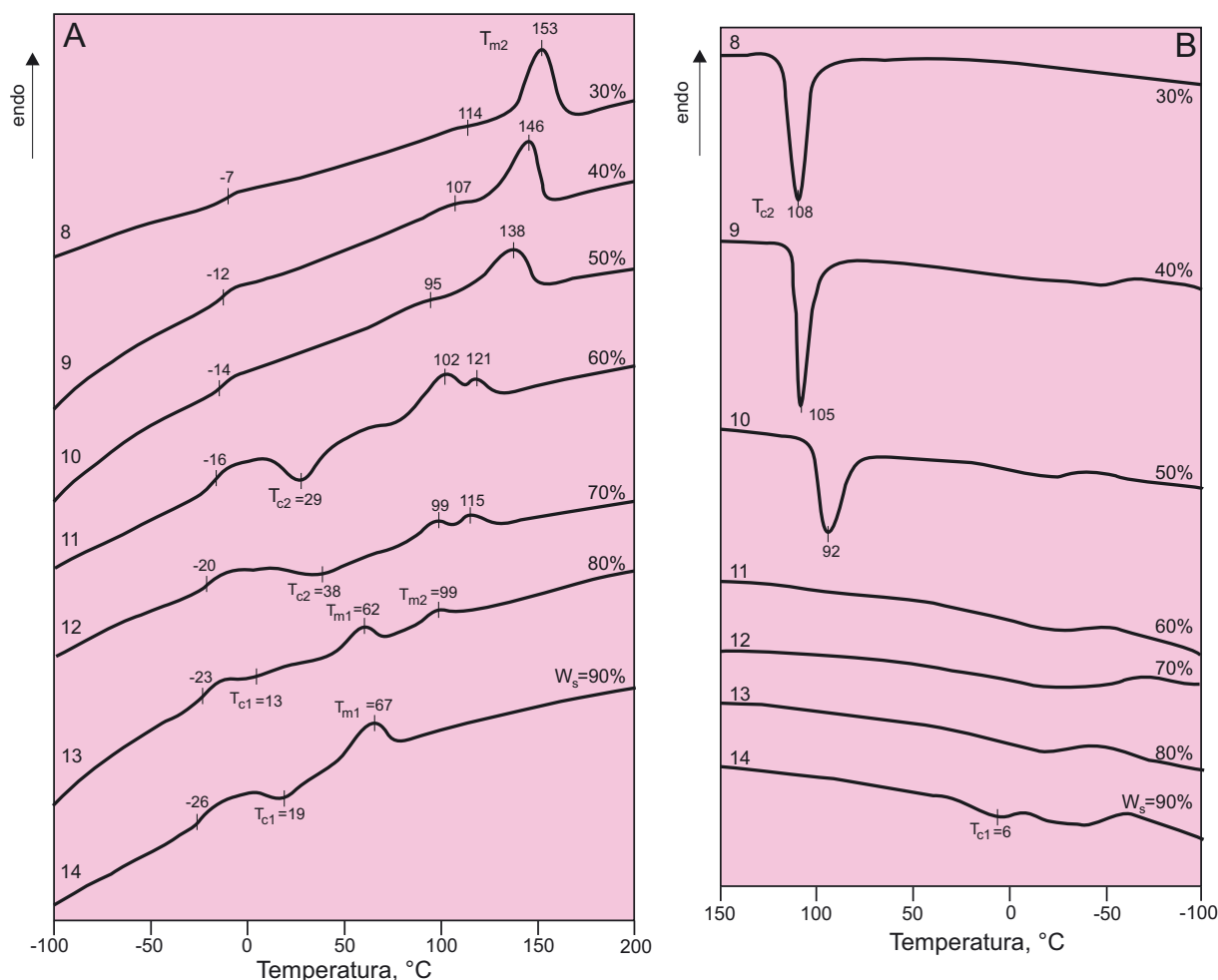
* ΔC_p – zmiana pojemności cieplnej w T_g , T_g – temperatura zeszklenia, T_{m1} – temperatura topnienia oligoamidowego bloku giętkiego PA6.36, T_{c1o} , T_{c1ch} – temperatura krystalizacji oligoamidowego bloku giętkiego PA6.36 obserwowana odpowiednio podczas ogrzewania i chłodzenia, ΔH_{m1} , ΔH_{m1} – ciepło topnienia w T_{m1} , ΔH_{c1o} , ΔH_{c1ch} – ciepło krystalizacji w T_{c1o} , T_{c1ch} , T_{m2} – temperatura topnienia oligoamidowego bloku sztywnego PA12, T_{c2o} , T_{c2ch} – temperatura krystalizacji oligoamidowego bloku sztywnego PA12 obserwowana odpowiednio podczas ogrzewania i chłodzenia, ΔH_{m2} – ciepło topnienia w T_{m2} , ΔH_{c2o} , ΔH_{c2ch} – ciepło krystalizacji w T_{c2o} , T_{c2ch} , $W_{H,h}$ – stopień krystaliczności PA12

giętkiego PA6.36 wynoszącą 67°C. Zjawisko to może być spowodowane całkowitym rozpuszczeniem się bloków PA12 w fazie amorficznej bloku PA6.36. Podobna sytuacja ma miejsce w kopolimerach serii trzeciej, w tym wypadku zakresy występowania opisanych przemian przesunięte są w kierunku wyższych temperatur. W kopolimerach serii pierwszej nie zaobserwowano efektów cieplnych związanych z topnieniem i krystalizacją bloków giętkich PA6.36. Obecność w niektórych PAA dwóch faz krystalicznych została potwierdzona badaniami WAXS (rys. 3).

Rysunek 2 pokazuje temperaturowe widma modułu zachowawczego E' , modułu strat E'' i tangensa kąta stratności $\tan\delta$ drugiej serii kopolimerów PAA. Przebiegi poszczególnych funkcji różnią się między sobą.

Widma modułu zachowawczego mają cztery przedziały temperaturowe, w których wartości E' są zasadniczo różne. W przedziale temperatury od -100°C do -20°C funkcje $E' = f(T)$ mają płaski przebieg, ich moduł nie zmienia się, PAA są całkowicie zeszkłone. W przedziale od -25°C do 40°C maleje moduł, a w

makrocząsteczkach pojawiają się lepkosprężyste procesy relaksacyjne. W przedziale od 25°C do 60°C można zaobserwować kolejny niewielki spadek modułu związany prawdopodobnie z topnieniem bloku giętkiego. Potwierdzają to badania DSC wykazujące krystalizację bloku giętkiego. Cztery przedziały temperaturowe to „plateau elastyczności”, moduł w tym przedziale jest stały. Szerokość tego przedziału maleje wraz ze wzrostem udziału wagowego oligoamidowego bloku giętkiego PA6.36. „Plateau elastyczności” próbek o $w_s = 80$ i 90% jest praktycznie niewidoczne. Przegięcia wszystkich krzywych w wysokich temperaturach (w zależności od w_s w zakresie od 65°C do 160°C), związane z gwałtownym spadkiem wartości modułu lub wzrostem tłumienia, charakteryzują temperaturę mięknięcia (płynięcia) polimeru. Funkcje E'' i $\tan\delta = f(T)$ mają maksima funkcji przypisywane odpowiednim procesom relaksacyjnym. Główne ekstrema odpowiadają przemianom zeszklenia i pokrywają się z wynikami DSC. Maksima tłumienia ($\tan\delta$, relaksacja α) mają szerokie szczyty, przesuujące się w kierunku wyższych



Rys. 1. Krzywe DSC grzania A i chłodzenia B kopolimerów $-(PA12-b-PA6.36)_n$ - serii drugiej. Numery krzywych odpowiadają numerom próbek w tabeli 1

Fig. 1. DSC curves of $-(PA12-b-PA6.36)_n$ - heating A and cooling B series II. Numbers of curves correspond to the numbers of samples in Table 1

temperatur ze wzrostem udziału wagowego PA12. Maksima relaksacyjne α są przypisane roztworowi PA6.36 i PA12, zaś α' czystemu PA12; przesuwają się one w kierunku niższych temperatur wraz ze wzrostem udziału wagowego bloku giętkiego PA6.36. Kopolimery o $w_s = 80$ i 90% wykazują maksimum relaksacyjne α'' przypisywane topnieniu PA6.36, niewidoczne są natomiast maksima α' , co świadczy o zaniku czystej fazy PA12. Potwierdzają to badania DSC i WAXS. Widoczna na krzywych relaksacja β grup bocznych bloku PA6.36 przesuwa się w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem udziału wagowego oligoamidowego bloku giętkiego.

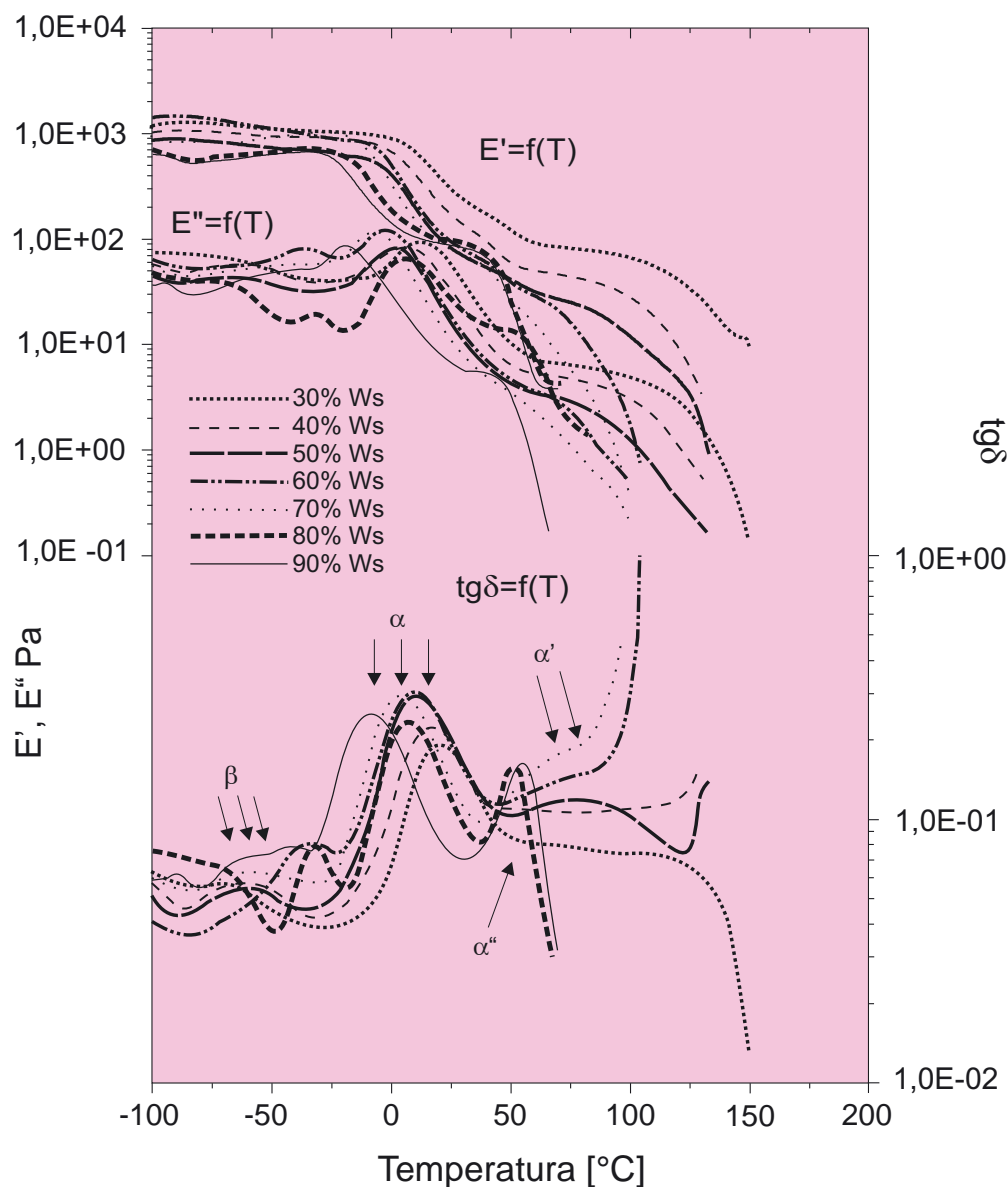
Wyniki badań kopolimerów serii trzeciej są zbieżne z krzywymi opisanymi przy ocenie serii drugiej PAA. Kopolimery tej serii mają lepiej wykształcone piki relaksacji β . Wiąże się to ze wzrostem liczby ugrupowań bocznych wraz ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego bloku giętkiego PA6.36 i potwierdza trafność przypisywania relaksacji β grupom bocznym tego bloku.

Badania metodą WAXS poli(amido-*b*-amidów) zostały wykonane w celu oceny jakościowej ich struk-

tury fizycznej oraz potwierdzenia struktury określonej wcześniej metodami różnicowej kalorymetrii skaninowej (DSC) i dynamicznych właściwości mechanicznych (DMTA).

Na rysunku 3 pokazano dyfraktogramy wybranych kopolimerów $-(PA12-b-PA6.36)_n$ - serii II, w których masa molowa bloków PA12 i PA6.36 wynosiła odpowiednio 2000, 2528 g/mol. Jakościowa ocena dyfraktogramów dowodzi, że wszystkie polimery tej serii mają dobrze wykształcone fazy krystaliczne. Wraz ze wzrostem udziału PA6.36 zmienia się obraz dyfraktogramów. Na wykresach kopolimerów o $w_s = 30$ i 60% występują tylko refleksy o kątach odbłyśku odpowiednio $2\theta = 21,58^\circ$ i $21,62^\circ$ odpowiadające wartościom kątów dyfrakcji charakterystycznym dla PA12. Obecne na dyfraktogramach maksima dyfrakcyjne można przypisać fazie krystalicznej bloków sztywnych PA12 tych kopolimerów.

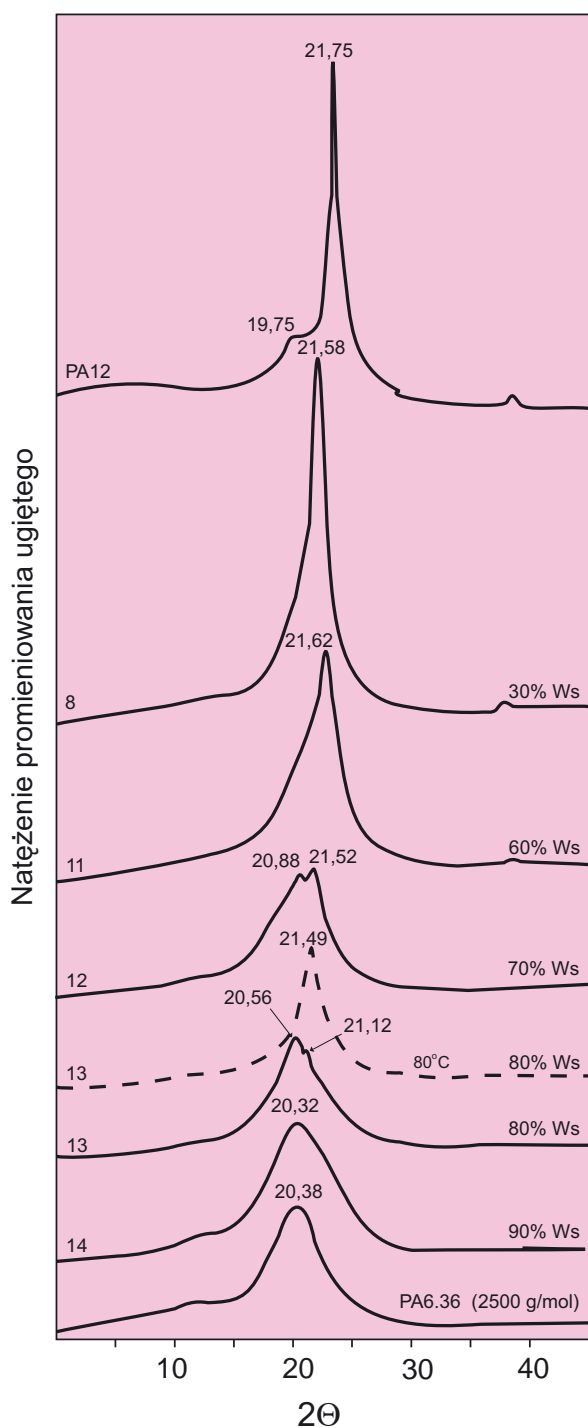
Rentgenogramy próbek o $w_s = 70$ i 80% cechują się obecnością dwóch maksimów dyfrakcyjnych pochodzących od fazy krystalicznej segmentów PA12 oraz PA6.36. Piki dyfrakcyjne przy kącie $2\theta = 21,52^\circ$ i $21,12^\circ$ pochodzące od PA12 cechują się stopniowym



Rys. 2. Analiza DMTA kopolimerów $-(PA12-b-PA6.36)_n$ - serii drugiej
 Fig. 2. DMTA analysis of $-(PA12-b-PA6.36)_n$ - series II copolymers

obniżaniem intensywności w miarę wzrostu zawartości segmentu PA6.36, co może świadczyć o zanikaniu struktur uporządkowanych w sztywnym bloku kopolimeru. Jednocześnie na dyfraktogramach tych materiałów pojawiają się refleksy związane z krystalizacją bloków giętkich PA6.36 przy kątach odbłyśku odpowiednio $2\theta = 20,88^{\circ}$ i $20,56^{\circ}$. Ponadto, w przypadku kopolimerów o zawartościach $w_s = 70$ i 80% zauważyć można przesunięcie maksimów dyfrakcyjnych pochodzących od PA12 w kierunku niższych kątów dyfrakcji, natomiast w przypadku pików pochodzących od PA6.36 stwierdzono przesunięcie maksimów w kierunku wyższych kątów 2θ w porównaniu z rentgenogramem „czystego” P6.36. Taka sytuacja może sygnalizować o różnicach w wartościach odległości międzypłaszczyznowej (d_{hkl}) komponentów w kopolimerze w porównaniu z wartościami d_{hkl} polimerów występujących niezależnie od siebie.

Potwierdzeniem obecności dwóch faz krystalicznych PA12 i PA6.36 w PAA o $w_s = 80\%$ były badania w temperaturze $80^{\circ}C$. Po podgrzaniu próbki, a tym samym stopieniu bloku PA6.36, otrzymano pojedynczy pik dyfrakcyjny pochodzący od PA12 o kącie $2\theta = 21,49^{\circ}$ (na rys. 3 oznaczony linią przerywaną). W przypadku kopolimeru o $w_s = 90\%$ występują tylko refleksy o kącie odbłyśku $2\theta = 20,32^{\circ}$ odpowiadające krystalizacji bloku giętkiego PA6.36. Wyniki badań rentgenograficznych tej serii polimerów PAA potwierdzają wniosek wynikający z badań kalorymetrycznych i mechanicznych dynamicznych o pojawieniu się fazy krystalicznej PA6.36 w kopolimerach o dużej zawartości tych bloków. Podobne wnioski wyciągnięto z badań kopolimerów serii trzeciej, natomiast w przypadku $-(PA12-b-PA6.36)_n$ - serii pierwszej nie stwierdzono obecności pików dyfrakcyjnych związanych z blokiem giętkim PA6.36, co jest zgodne z wcześniej opisanymi badaniami DSC i DMTA.



Rys. 3. Dyfraktogramy WAXS: PA12 o $M_n = 2000$ g/mol, PA6.36 o $M_n = 2500$ g/mol i kopoli(amido-b-amidów) serii drugiej

Fig. 3. WAXS diffraction patterns: PA12 $M_n = 2000$ g/mol, PA6.36 $M_n = 2500$ g/mol and copoly(amide-b-amides) (series II)

4. Podsumowanie

W reakcjach kwasu dilynoleinowego (DLA) z heksametylenodiaminą otrzymano dwukarboksylowe oli-

goamidy PA6.36 o różnych ciężarach cząsteczkowych, które w połączeniu z oligoamidowym blokiem sztywnym PA12 pozwoliły uzyskać elastomery termoplastyczne o strukturze heterofazowej. Przy odpowiednim stosunku wagowym i ciężarach cząsteczkowych obu bloków możliwe jest wytwarzanie typowych termoplastycznych elastomerów o bardzo dobrej elastyczności.

Kopolimery te cechuje szeroki zakres twardości i dobre właściwości elastyczne, jak również łatwość przetwórstwa metodą wtryskową. Wszystkie te cechy w powiązaniu z łatwą i proekologiczną technologią stwarza duże możliwości zastosowania tego typu kopolimerów.

Praca finansowana przez MNiE (grant nr 3 T08E 029 28)

Literatura

1. Holden G.: „Thermoplastic Elastomers” in: „Polymeric Materials Encyclopedia” (red. Salamone J.C.), New York: CRC Press 1996, v.11., pp. 8343-8353
2. Holden G., Legge N.R., Quirk R., Schoeder H.E.: „Thermoplastic Elastomers”, Hanser Pub., Munich 1996
3. Bhowmick Anil K., Stephens Howard L.: „Handbook of Elastomers; Second Edition, Revised and Expanded”, Marcel Dekker Inc., New York 2001
4. Ukielski R.: „Elastomery multiblokowe, terpoli(estro-b-etero-b-amidy): synteza, struktura właściwości”, Wydawnictwo Politechniki Szczecińskiej, Nr 556, 2000, pp. 1-150
5. Ukielski R.: „Terpoly(ester-b-ether-b-amide) Thermoplastic Elastomers: Synthesis, Structure, and Properties”, w „Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers” ed. Stoyko Fakirov, WILEY-VCH., New York, 2005, 117-140
6. Ukielski R., „New Multiblock Terpoly(ester-ether-amide) with Various Chemically Constitutive Amide Blocks” w „Block Copolymers: Properties Processing and Applications”, ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 2000, 65-91
7. Ukielski R.: Polimery 1996, 41, 286
8. Pawlaczyk K., Ukielski R.: Polimery 1997, 42, 680
9. El Fray M., Kozłowska A., Słonecki J.: Elastomery 1997, 1, 3, 12
10. Kozłowska A., Słonecki J., Elastomery 2000, 4, nr 4, 21
11. Kozłowska A., Piątek M., Ukielski R.: Elastomery 2005, 9, 6(55), 13-19
12. Ukielski R., Piątek M., Polimery, 50, 2005, 11-12, 793-796
13. Piątek M.: „Termoplastyczne elastomery kopoli(amido-b-amidy, terpoli(estro-b-amido-b-amidy): synteza, struktura, właściwości”, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2006, (rozprawa doktorska)