FRANCISZEK LEMBICZ
Politechnika Szczecińska, Instytut Fizyki
Al. Piastów 17, 70-310 Szczecin
e-mail: lemb@arcadia.tuniv.szczecin.pl

Próba modelowania wybranych właściwości elastomerów multiblokowych na podstawie badań ultradźwiękowych

ATTEMPTS AT ULTRASONIC-BASED MODELING OF SELECTED PROPERTIES OF MULTIBLOCK ELASTOMERS

Summary — Selected properties and structures are discussed for multiblock elastomers differing in chemical composition of soft segments based on poly(1,2-oxypropylene) (PO3) or dimerized fatty acid (DFA) and hard segments of poly(butylene terephthalate) (PBT) (Table 1). Ultrasonic techniques are summarized and measurements are reported, including ultrasonic velocity (Fig. 1), ultrasonic attenuation (Fig. 2) and loss tangent (Figs. 5 and 6), for the elastomers examined. A model is suggested, based on the additivity of properties of soft and hard segments (Fig. 4). DMTA measurements were carried out to study relaxation processes in the elastomers. Ultrasonic measurement data were used to estimate such properties. The results achieved are believed to be a moderate success, both as regards the possibility of modeling and reconstruction of relaxation processes, especially in view of the fact that the model is fairly simple.

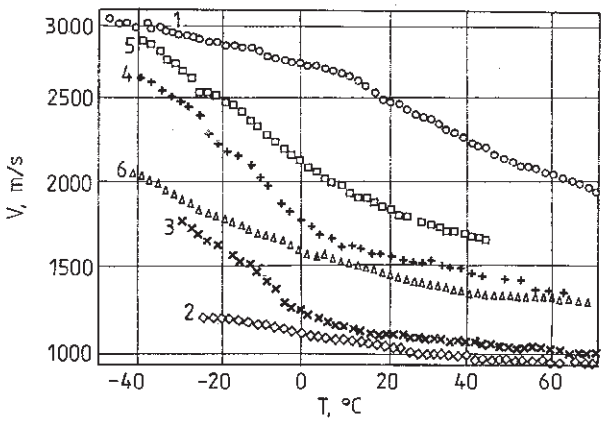
Key words: thermoplastic multiblock elastomers, ultrasonic studies, relaxation processes, structure of elastomers, modeling of properties.

Elastomeryczne kopolimery multiblokowe są zbudowane z odmiennych segmentów rozmieszczonych przemiennie w łańcuchu głównym. Segmenty te wykazują tendencję do zachowania swoich indywidualnych właściwości i do występowania w postaci oddzielnych faz, co komplikuje strukturę i zachowanie się tak wytworzonego elastomeru. Separacja mikrofazowa przejawia się obecnością amorficznej na ogół fazy giętkiej i częściowo krystalicznej fazy segmentów sztywnych. Pierwsza z nich może być utworzona z różnych oligomerów alifatycznych, np. poli(oksyetylenu) — PO2, poli(1,2-oksypropylenu) — PO3, poli(1,4-oksytetrametylenu) — PO4 lub dimeryzowanego kwasu tłuszczowego — DFA; drugą fazę może stanowić poli(tereftalan butylenu) — PBT, przy czym stopień separacji mikrofazowej zależy od rodzaju użytych reagentów i ich procentowego udziału.

Syntezę takich układów polimerowych oraz pewne właściwości strukturalne opisywano już wcześniej [1—4]. Badano także inne ich właściwości fizyczne, stosując metody analizy termicznej [4—7] lub mechanicznej, najczęściej w obszarze małych częstotliwości [2—6], czy też dielektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości [8—9] lub EPR [10].

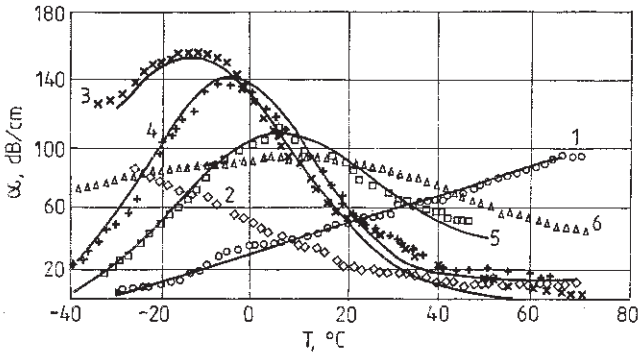
Jedną z możliwości badania elastomerów multiblokowych o różnym składzie chemicznym jest użycie metody ultradźwiękowej, która w najczęściej stosowanej wersji dostarcza informacji o współczynniku tłumienia (α) i prędkości ultradźwięków (v) w badanym materiale. Parametry te z kolei wiążą się z procesami relaksacyjnymi i strukturą tych materiałów [11, 12].

Typowy przebieg zależności wielkości α i v od temperatury (T) uzyskiwanych w badaniach elastomerów metodą ultradźwiękową przedstawiają rys. 1 i 2. Ogólne informacje o przebiegu procesów relaksacyjnych w polimerach można uzyskać na podstawie diagramów relaksacyjnych, które w przypadku omawianych elastomerów utworzono na podstawie prac [3—10] i schematycznie zilustrowano na rys. 3. Analiza wyników badań ultradźwiękowych na tle diagramów relaksacyjnych prowadzi do wniosku, że krzywe α (T) z widocznymi dobrze wykształconymi maksimami (rys. 2) należy przypisać głównie dwóm procesom relaksacji segmentów giętkich: przemianie zeszklenia (α) i podrzędnej przemianie odpowiadającej lokalnym ruchom tych segmentów (β). Oba te procesy występują w zbliżonej temperaturze w obszarze częstotliwości charakterystycznej dla ultradźwięków (rys. 3), co powoduje ich nakładanie się. Przebieg krzywych $\alpha(T)$ i $v(T)$ jest zależny od stosunku zawartości segmentów sztywnych i giętkich, co wskazuje, że krzywe $\alpha(T)$ i elastomerów np. typu PO3-PBT można w przybliżeniu skonstruować dodając



Rys. 1. Zależność prędkości ultradźwięków (v) od temperatury (T) 1 — PBT, 2 — PO3, 3 — PO3-T i 4 — elastomer typu PO3-PBT (20% PBT), 5 — elastomer PO3-PBT (60% PBT), 6 — elastomer DFA-PBT (26% PBT); symbol PO3-T oznacza poli(tereftalan 1,2-oksypropylenu), pozostałe symbole w tekście

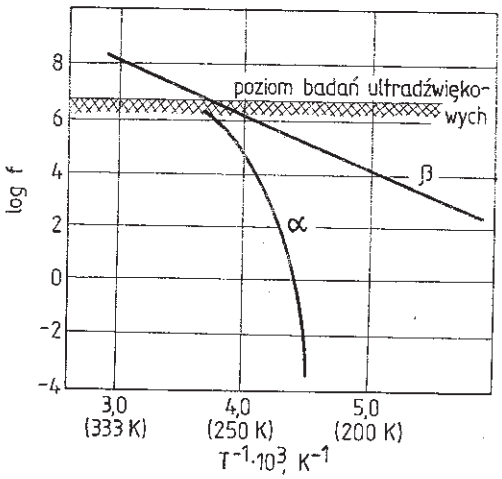
Fig. 1. Ultrasonic velocity (v) in relation to temperature (T) for 1 — PBT, 2 — PO3, 3 — PO3-T, 4 — PO3—(20%) PBT, 5 — PO3—(60%) PBT, 6 — DFA—(26%) PBT; PO3-T is poly(1,2-oxypropylene terephthalate) (for other symbols see main text)



Rys. 2. Zależność tłumienia ultradźwięków (α) od temperatury (T); oznaczenia krzywych jak na rys. 1 (punkty — dane doświadczalne, linie ciągłe — symulacja)

Fig. 2. Ultrasonic attenuation (α) in relation to temperature (T) (for curve designations, see Fig. 1); points — experimental data; continuous line — simulated data

z odpowiednią (tj. zależną od składu) "wagą" krzywe α(T) PBT i PO3-T. Sugeruje to, że można podjąć próby modelowania (symulacji) właściwości elastomeru polegające na addytywnym dodaniu właściwości fazy sztywnej i zmodyfikowanej fazy giętkiej tj. poli(tereftalanu 1,2-oksypropylenu) — PO3-T. Przyjmujemy tu właściwości PO3-T, gdyż jak widać z rys. 1, krzywe 2 i 3, nieuzasadnione byłoby wykorzystanie właściwości samego PO3, ponieważ oligodiol ten nie wykazuje maksimum współczynnika pochłaniania w interesującym nas przedziale temperatury. Oznacza to zaakceptowanie i testowanie takiego modelu, w którym



Rys. 3. Schematyczny diagram relaksacyjny elastomerów multiblokowych (f — częstotliwość). Zacieniony obszar odpowiada pomiarom ultradźwiękowym, bliskość krzywych α i β ilustruje nakładanie się obu procesów relaksacyjnych w tym zakresie częstotliwości ultradźwiękowych. Dalsze objaśnienia w tekście

Fig. 3. A schematic relaxation diagram of multiblock elastomers; shaded area represents ultrasonic measurements; curves α and β follow close courses which means that the two processes overlap within these regions of ultrasonic frequencies (f) (further explanations in main text)

wszystkie obszary segmentów giętkich (podobnie jak domeny sztywne) są skupione. To z kolei oznacza również, że elastomer traktujemy jako układ typu *sandwich* zbudowany z dwu warstw: giętkiej (PO3-T) i sztywnej (PBT). W konsekwencji ograniczeniem takiego prostego modelu jest pomijanie efektów brzegowych na granicy obszarów sztywnych i giętkich oraz faktu istnienia fizycznych węzłów sieci tworzonych przez sztywne domeny PBT. Badania ultradźwiękowe są w istocie badaniami mechanicznymi o dużej częstotliwości, więc na ich podstawie prawdopodobnie można oszacować wielkości takie jak moduł stratności (E″) i moduł zachowawczy (E′), określane zwykle metodą dynamicznej analizy termomechanicznej (DMTA). Zostało to przy pewnych założeniach upraszczających przedstawione w pracach [13—16], i następnie zastosowane w badaniach $ZnCl_2$ [14], a ostatnio polimerów amorficznych [17, 18] i hydrożeli [19]. Niektórzy autorzy analizowali dane doświadczalne z uwzględnieniem rozkładu czasów relaksacji [17, 18].

Stosowano zależności [13—19]:

$$E' = \rho v^2\{1-(\alpha v/\omega)^2\}/\{1+(\alpha v/\omega)^2\}^2 \quad (1)$$

$$E'' = \{2\rho\alpha v^3/\omega\}/\{1+(\alpha v/\omega)^2\}^2 \quad (2)$$

gdzie: *E′ — moduł zachowawczy, E″ — moduł stratności, v — prędkość fazowa fali ultradźwiękowej w materiale; α — współczynnik tłumienia; ω — częstotliwość kątowa* ($\omega = 2\pi f$); *ρ — gęstość materiału.*

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Poniższe rozważania i obliczenia odnoszą się głównie do dwu serii elastomerów o symbolach PO3-PBT i DFA-PBT, wybranych do badań ze względu na bezpostaciowość fazy giętkiej [2—5, 9], co upraszcza próby opisu właściwości. Bardziej szczegółowe dane dotyczące tych elastomerów zawiera tabela 1. Pomiary ultradźwiękowe z zastosowaniem częstotliwości 6 MHz przeprowadzono metodą impulsową, używając defektoskopu "Unipan 510".

Tabela 1. Charakterystyka badanych elastomerów i porównanie wartości ich temperatury zeszklenia uzyskanych metodą ultradźwiękową [20] i DMTA [2—7]
Table 1. Characteristics of elastomers and glass transition temperatures measured by ultrasonic [20] and DMTA measurements [2—7]

	Seria DFA-PBT				Seria PO3-PBT			
Zawartość PBT, % mas.	26	45	50	65	20	40	60	80
T_g (DMTA), °C	-24	-15	-5	+8	-42	-38	-20	+22
T_g (ultradźw.), °C	~ -20	~ +30	~ +30	—	~ -16	-5	+12	+50

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Symulacja właściwości elastomeru

Jak wynika z rys. 2 właściwości elastomeru nie da się po prostu "złożyć" z właściwości PBT i PO3, gdyż dodanie odpowiadających im krzywych pochłaniania (krzywe 1 i 2) nie prowadzi do otrzymania krzywej z maksimum charakterystycznym dla elastomeru (krzywa 4 lub 5). Wydaje się to dopiero możliwe przy użyciu krzywej 3 dotyczącej PO3-T, wykazującej wyraźne maksimum pochłaniania. Ponadto, polimer ten wydaje się lepszym modelem fazy giętkiej, ponieważ ma ciężar cząsteczkowy odpowiadający ciężarowi cząsteczkowemu badanych elastomerów oraz także budowę chemiczną analogiczną do budowy ich segmentu giętkiego [6].

Symulację zależności $\alpha(T)$ elastomerów można więc przeprowadzić dodając typową krzywą "dzwonową" PO3-T (krzywa 3 na rys. 2) do prostej PBT (prosta 1 na rys. 2). Typ tej krzywej "dzwonowej" wybrano dość arbitralnie, ale można dzięki niej uzyskać dobre dopasowanie wyników symulacji i danych doświadczalnych.

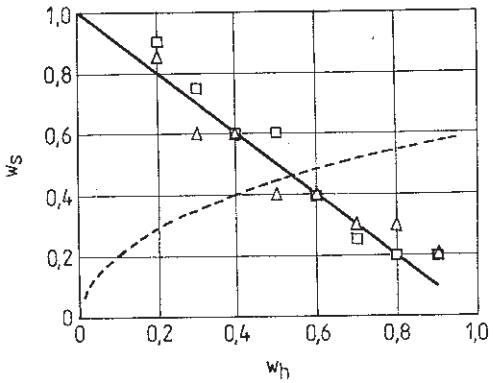
Symulację tę można zapisać następująco:

$$\alpha(T) = CK_1 \exp[-(T - T_o)^2/2\delta^2] + K_2(aT + b) \quad (3)$$

gdzie: *a oraz b — stałe wyznaczone z prostej PBT, C — stała wyznaczona z krzywej "dzwonowej", T_o — temperatura maksimum $\alpha(T)$, δ — parametr charakteryzujący szerokość krzywej "dzwonowej", K_1, K_2 — współczynniki "wagowe" związane z udziałem masowym PBT w elastomerze*

Wszystkie wymienione wielkości zostały wyznaczone w procedurze najlepszego dopasowania krzywej $\alpha(T)$, danej równaniem (3), do krzywych doświadczalnych (rys. 2).

Z porównania wyników symulacji z teoretyczną prostą na rys. 4 wynika, że wielkości w_s i K_1 są ściśle skorelowane tj. $w_s \cong K_1$.



Rys. 4. Porównanie teoretycznych (linia ciągła) i doświadczalnych wartości K_1 (□) oraz $(1-K_2)$ (Δ) dotyczących elastomerów typu PO3-PBT; w_s — udział masowy fazy giętkiej, w_h — udział masowy fazy sztywnej ($w_h = 1 - w_s$). Linią przerywaną oznaczono zmiany parametru $d = \delta$(elastomeru)/δ(PO3-T)

Fig. 4. Theoretical (continuous line) and experimental data K_1 (□) and $(1-K_2)$ (Δ) for PO3—PBT elastomers; w_s — weight fraction of soft phase, w_h — weight fraction of hard phase ($w_h = 1 - w_s$); dashed line illustrates variation of parameter $d = \delta$(elastomer)/δ(PO3-T) with temperature

Podobna korelacja zachodzi w przypadku fazy sztywnej, tj. $w_h \cong K_2 = 1 - K_1$.

Analogiczne zależności stwierdzono też w przypadku elastomerów serii DFA-PBT, co stanowi ważną wskazówkę o możliwościach ultradźwiękowego badania opisanych materiałów. Jednak nie można na tej podstawie wyciągać wniosku o pełnej addytywności właściwości charakteryzujących poszczególne składniki, gdyż zadawalająca symulacja zależności doświadczalnych wszystkich elastomerów nie jest możliwa w warunkach stałej wartości parametru δ. Konieczna jest zmiana wartości δ w zakresie 18—36 K w przypadku elastomerów z serii PO3-PBT. Konieczność takiej zmiany może wynikać ze zmian w rozkładzie czasów relaksacji fazy giętkiej, czego przejawy — poszerzenie krzywych relaksacyjnych — znaleźć można we wcześniejszych badaniach metodami: DMTA [2—4] i dielektryczną [9]. Inne możliwości to efekt strukturalny spowodowany rosnącym udziałem PBT, polegający na zmianach struktury chemicznej fazy sztywnej oraz giętkiej i prowadzący do zaniku różnic między nimi [2], jak również zmieniająca się zawartość skrystalizowanego PBT, wzrost wymiarów krystalitów i zmiany ich budo-

wy [3, 21], bądź też efekty na granicy faz. Wskazuje to na ograniczenia prezentowanego tutaj uproszczonego modelu elastomeru.

Moduł zachowawczy E' i moduł stratności E''

Oceny modułów mechanicznych E' i E'' na podstawie wyników pomiarów ultradźwiękowych można dokonać wykorzystując równania (1) i (2). W tym celu w przypadku serii PO3-PBT użyto równań opisujących $\alpha(T)$, tj. równań podobnych do równania (3) oraz równań opisujących $v(T)$ [22]. Gęstość elastomerów (ρ) oszacowano przyjmując, że:

ρ(elastomeru) = $w_s \cdot \rho$(oligodiolu) + $(1 - w_s) \cdot \rho$(PBT)

oraz ρ(PO3) = 1,0 g/cm^3; ρ(DFA) = 0,95 g/cm^3; ρ(PBT) = 1,31 g/cm^3 [23, 24].

Zależność temperaturową $\rho(T)$ uzyskuje się łatwo na podstawie znajomości współczynnika rozszerzalności liniowej badanego przez autora i współpracowników [7]. W przypadku elastomerów DFA-PBT również zastosowano równania (1) i (2), ale wykorzystano jedynie dane doświadczalne. Ponieważ zależności $v(T)$ i $\alpha(T)$ (rys. 1 i 2) są stosunkowo szerokie i rozmyte, a zwłaszcza w przypadku serii DFA-PBT, to podobny charakter wykazują również E' i E'' obliczone na podstawie równań (1) i (2).

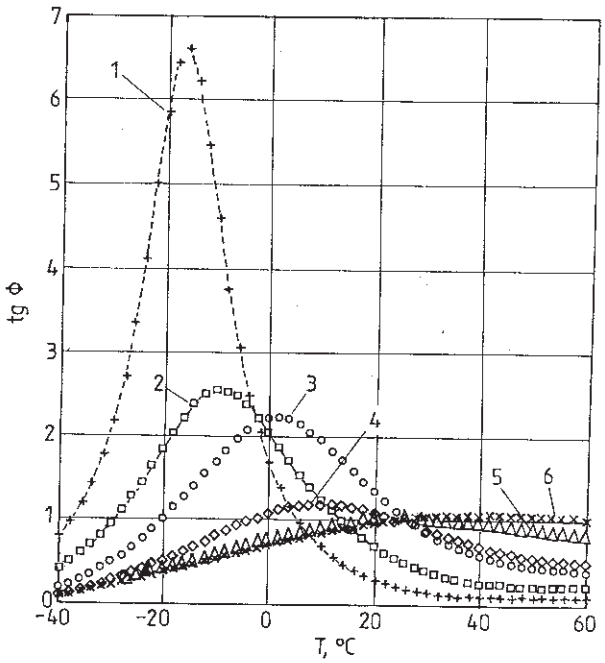
W celu lepszego uwidocznienia omawianych procesów relaksacyjnych stosuje się często zależność:

$$\mathrm{tg}\phi = E''/E' = f(T) \tag{4}$$

gdzie: ϕ — *kąt stratności*.

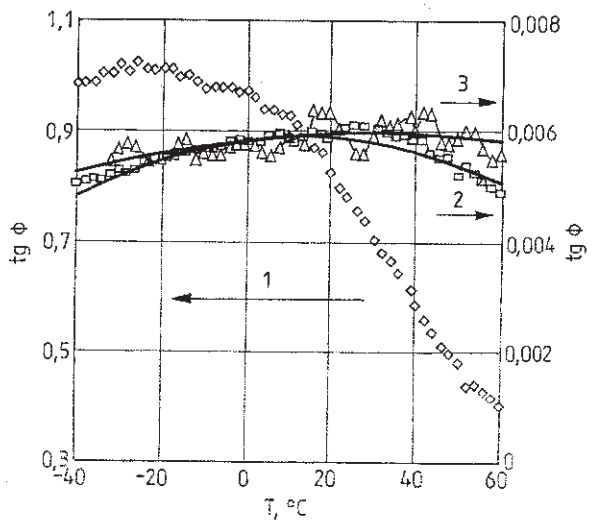
Zależność tą wykorzystano także w tej pracy — rysunki 5, 6, na których maksima tgϕ odpowiadają zeszkleniu fazy giętkiej (T_g). Można na nich zaobserwować tendencje podobne jak w badaniach DMTA. Wzrostowi zawartości segmentów sztywnych towarzyszy poszerzenie krzywych, obniżenie wysokości w maksimum oraz przesuwanie się maksimów ku wyższej temperaturze. Spłaszczenie zależności występuje szybciej w przypadku elastomerów DFA-PBT, w których wzajemna rozpuszczalność segmentów jest większa niż w serii PO3-PBT [4].

Wartości temperatury zeszklenia (T_g) z badań DMTA [2—7] i ultradźwiękowych [20] zebrane w tabeli 1 ilustrują jak proces zeszklenia odbija się w badaniach ultradźwiękowych — z charakterystycznym przesunięciem wynoszącym w przypadku serii PO3-PBT ok. 30 K. Przesunięcie to jest objawem równoważności temperaturowo-czasowej i może być zilustrowane przebiegiem procesu relaksacyjnego α na rys. 3. Zatem, jak to wynika z tabeli 1, zmniejszenie częstotliwości z 6 MHz do 30 Hz (metoda DMTA) powoduje w przypadku serii PO3-PBT wyraźne i w przybliżeniu jednakowe obniżenie T_g. Natomiast trudno wskazać przyczynę zmiennych różnic w odniesieniu do serii DFA-PBT. Być może jest to skutek odmiennej struktury obydwu serii elastomerów, co przejawia się również znacznym zróżnicowaniem szerokości krzywych przedstawionych na rys. 5 i 6.



Rys. 5. Zależność tangensa kąta stratności (tgϕ) od temperatury w przypadku elastomerów PO3-PBT; zawartość PBT (w % mas.): 1 — 20, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 60, 5 — 70, 6 — 80

Fig. 5. Loss tangent (tanϕ) in relation to temperature for PO3—PBT with PBT contents (wt. %): 1 — 20, 2 — 30, 3 — 50, 4 — 60, 5 — 70, 6 — 80



Rys. 6. Zależność tangensa kąta stratności (tgϕ) od temperatury w przypadku elastomerów DFA-PBT; zawartość PBT (w % mas.): 1 — 26, 2 — 45, 3 — 50

Fig. 6. Loss tangent in relation to temperature for DFA—PBT with PBT contents (wt. %): 1 — 20, 2 — 45, 3 — 50

WNIOSKI

— Dzięki metodzie ultradźwiękowej można uzyskać informacje o procesach relaksacyjnych przebiegających w elastomerach multiblokowych (głównie o zeszkleniu fazy giętkiej) bez konieczności uprzedniego charakteryzowania ich innymi, konwencjonalnymi metodami. Można oszacować właściwości mechaniczne tych materiałów, podobnie jak w badaniach dynamicznych właściwości mechanicznych.

— W przebiegu zależności parametrów ultradźwiękowych od temperatury — $\alpha(T)$, $v(T)$, $\mathrm{tg}\delta(T)$ — elastomerów o rosnącej zawartości PBT obserwuje się tendencję do rozmywania się właściwości poszczególnych składników, zwłaszcza segmentów giętkich. Efekt ten obserwowano już wcześniej w badaniach innymi metodami.

— Dobrze wykształcone (tj. z wyraźnym maksimum lub wykazujące znaczne zmiany) krzywe $\alpha(T)$, $v(T)$, $\mathrm{tg}\delta(T)$ świadczą o dobrej separacji mikrofaz w elastomerze. Stopień przenikania się segmentów (faz) zależy od rodzaju i od zawartości segmentów giętkich. Spośród badanych przez nas polimerów najlepszą separację wykazują elastomery na podstawie PO3, PO4 i PO2, zaś największą współmieszalność z PBT wykazuje DFA.

— Z punktu widzenia badań ultradźwiękowych, właściwości badanych elastomerów świadczą w pierwszym przybliżeniu o addytywności charakterystyk fazy giętkiej i sztywnej, co oznacza przybliżoną poprawność prostego dwufazowego modelu ich budowy. Podejście to powinno być uważane za przypadek graniczny w uproszczonym traktowaniu struktury podobnych elastomerów. Mimo to dobra korelacja między parametrami ultradźwiękowymi a zawartością segmentów sztywnych lub giętkich wskazuje na możliwość testowania podobnych materiałów i oszacowania charakteru ich struktury.

Gdy ujmuje się zagadnienie od strony formalnej, to treści tytułu niniejszego artykułu najbardziej odpowiada ostatnia część prezentowanych rozwiązań. Warto na to zwrócić uwagę, gdyż pojęcia modelowania i symulacji bywają czasami podobnie rozumiane — oznaki takiej interpretacji można było dostrzec w trakcie obrad ostatniego Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego w Rzeszowie (1999).

Serdecznie dziękuję prof. J. Słoneckiemu i dr M. El Fray z katedry Włókien Chemicznych i Chemii Fizycznej Polimerów Politechniki Szczecińskiej za próbki elastomerów, część danych oraz dyskusję tekstu.

LITERATURA

1. Holden G., Legge N. R., Quirk R. P., Schroeder H. E.: "Thermoplastic Elastomers", Hanser Publisher, Nowy Jork 1996.
2. Słonecki J.: "Struktura i niektóre właściwości kopoli(estroeterów)", Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej, Szczecin 1992.
3. El Fray M., Brzoza G.: *Polimery* 1997, **42**, 35.
4. El Fray, Słonecki J.: *Polimery* 1996, **41**, 214.
5. El Fray M., Słonecki J.: *Angew. Makromol. Chem.* 1996, **234**, 4087, 103.
6. Słonecki J.: *Acta Polym.* 1991, **42**, 665.
7. Lembicz F., El Fray M., Słonecki J.: *Elastomery* (w druku).
8. Lembicz F., Ukielski R.: *Polimery* 1985, **30**, 105.
9. Lembicz F., El Fray M., Słonecki J.: *Angew. Makrom. Chem.* (w druku).
10. Lembicz F., Ukielski R.: *Makromol. Chem.* 1985, **186**, 1679.
11. Hartmann B.: "Acoustic Properties" w "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" (red. Mark H. F., Bikales N. M., Overberger C. G., Menges G.), Wiley 1985, **1**, 131—160.
12. Lembicz F., Majszczyk J., Słonecki J., El Fray M.: "Structure-Physical Properties Relationships of Block Copolymers and Polymer Blends", 4th International Symposium on Thermoplastic Elastomers; Europhysics Conference on Macromolecular Physics, Kołobrzeg, 5—8 maja 1997, str. 145.
13. Marvin R. S., Aldrich R., Sack H. S.: *J. Appl. Phys.* 1954, **25**, 1213.
14. Gruber G. J., Litowitz T. A.: *J. Chem. Phys.* 1964, **40**, nr 1, str. 13.
15. Ferry J. D.: "Lepkosprężystość polimerów", WNT, Warszawa 1965, str. 96—97, 378—379.
16. Perepechko I. I.: "Vvedenie v fiziku polimerov", Izd. Khimiya, Moskwa 1978, 232—238.
17. Sahnoune A., Massines F., Piche L.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1996, **34**, 341.
18. Alig I., Tadjbaksch S., Zossel A.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1998, **36**, 10, 1703.
19. Maffezoli A., Luprano A. M., Montagna G., Nicolais L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **67**, 823.
20. Lembicz F., Majszczyk J., Słonecki J., El Fray M.: *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1998, **B37**, 161—170.
21. Saville B. P.: "Applied Light Microscopy", Elsevier, Londyn 1989.
22. Lembicz F., Majszczyk J., Słonecki J., El Fray M.: "Ultrasonic Characterisation of Thermoplastic Multiblock Elastomers" (red. Balta C., Rosłaniec Z.), Marcel&Dekker, Nowy Jork (w druku).
23. Van Krevelen D. W.: "Properties of Polymers", Elsevier, Amsterdam 1972, str. 44—49.
24. Prospekt handlowy firmy UNIQEMA (Holandia), "Dimer fatty acid Pripol 1009" (1993).