

Bloc - copolimeri stiren - dienici extinși cu acrilati

C.Z.: 678.746

The mechanical properties as well as the structure of the styrene-isoprene and styrene-butadiene starlike block-copolymers, expanded with laurylacrylate(LA) and hexandioldiacrylate(HDDA) were studied.

In case of systems extended with (HDDA), the mechanic properties decrease more steeply with the dilution. The DSC and SAXS have shown the repartition of the 2 component phases of the block copolymers: the polydiene and the polystyrene phases, while LA does not change the initial elastomer structure, HDDA modifies the polystyrene phase morphology. The morphologic transitions are consistent with the T_g modifications and with the mechanic properties variation.

Bloc-copolimerii stiren-dienici prezintă o structură specială, constând dintr-o fază continuă elastică (la un conținut de polidienă mai mare de 50%), în care este dispersată faza polistirenică sub formă de domenii. Domeniile formate din blocurile polistirenice ale catenelor bloc-copolimerilor asigură reticularea fizică a polimerului, conferindu-i proprietățile specifice de elastomer vulcanizat [1-5].

Această structură specială a trezit interesul multor cercetători, care utilizând tehnici chimice și fizice de vârf, au stabilit forma domeniilor și organizarea acestora în diferite rețele, în funcție de raportul polidienă/polistiren, corelat cu modul de obținere (prelucrare) a materialului [1-13].

Proprietatea acestor bloc-copolimeri de a poseda o rețea elastică bine definită la temperatura ambiantă și de a nu necesita vulcanizare îi recomandă pentru utilizarea ca materialul ideal, în care să fie dispersate substanțe sensibile la temperatură și/sau reactive cu sistemul de vulcanizare necesar în cazul folosirii altor elastomeri [14-15].

Pornind de la aceste premize, în această lucrare se continuă studiul proprietăților bloc-copolimerilor stiren-dienici cu rețele elastice diluate, utilizând ca extender laurilacrilatul (LA) și hexandioldiacrilatul (HDDA) [16-18].

Partea experimentală

Studiul influenței acrilatilor LA și HDDA ca diluanți ai bloc-copolimerilor s-a efectuat utilizând doi bloc-copolimeri stelați: stiren-butadienic (SBS) și stiren-izoprenic (SIS), obținuți prin polimerizare anionică "vie" în solvent hidrocarbonat (toluen) folosind un procedeu secvențial. Proprietățile bloc-copolimerilor sunt prezentate în tabelul 1. Polimerii au fost stabiliți în soluție cu 0,5% 2,6-bis-*terf*-butil-*p*-crezol.

Laurilacrilatul și hexandioldiacrilatul de proveniență SERVO-Olanda au avut o puritate de minim 95%.

Compoundarea bloc-copolimerilor s-a realizat, cu proporțiile necesare de acrilati, direct în soluția toluenică, din care au fost obținute prin turnare centrifugală filme de circa 0,8 mm grosime, acestea servind la determinarea proprietăților mecanice și investigarea structurii prin difracție de raze X sub unghi mic (SAXS).

Încercările de tracțiune s-au efectuat cu ajutorul unui dinamometru Zwick, model 1454, la viteza de întindere 0,5m/min. Duritatea a fost determinată cu un durometru Zwick în scala Shore A.

Sistemele de bloc-copolimeri SBS și SIS extinse cu acrilati prezintă o împrăștiere relativ mare a datelor

Ing. PAUL GHIOCA, dr.ing. EMIL BUZDUGAN și ing. SEVER ȘERBAN, Institutul de Cercetări Chimice - București.
Dr.fiz. NORBERT STRIBECK și prof.dr. HANS GERHARD ZACHMANN, Universitat - Hamburg. Institut fur
Technische und Makromolekulare Chemie, Germania

Tabelul 1

PROPRIETĂȚILE BLOC-COPOLIMERILOR STIREN-DIENICI STELAȚI

| Proprietatea | SBS | SIS |
|--|---------|---------|
| 1. Conținut de stiren, % | 30,5 | 30,1 |
| 2. Masa moleculară totală, g/mol | 179 000 | 167 200 |
| 3. Masa blocurilor polistirenice, g/mol | 13 700 | 12 000 |
| 4. Masa blocului polidienic stelat g/mol | 124 000 | 116 800 |

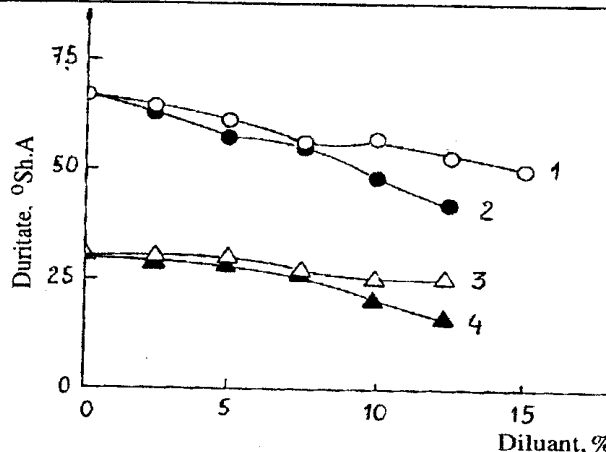
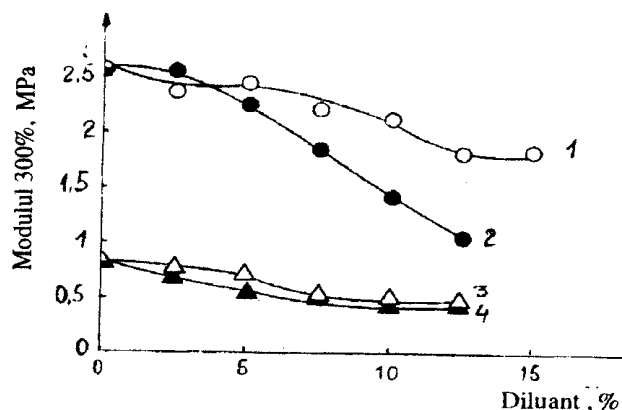


Fig. 1. Variația moduluiui la alungire 300% al bloc-copolimerilor cu gradul de extindere: 1. sistemul SBS/LA; 2. sistemul SBS/HDDA; 3. sistemul SIS/LA; 4. sistemul SIS/HDDA

Fig. 2. Variația durității bloc-copolimerilor cu gradul de extindere: 1. sistemul SBS/LA; 2. sistemul SBS/HDDA; 3. sistemul SIS/LA; 4. sistemul SIS/HDDA

experimentale, motiv pentru care au fost netezite numeric cu un program de regresie liniară prin 3 puncte, care nu a atenuat decât nesemnificativ alura variațiilor proprietăților mecanice.

La deformări relativ mici, modulul la alungire 300% (fig.1) și duritatea (fig.2) sistemelor de bloc-copolimeri SBS și SIS/LA și HDDA prezintă o scădere relativ monotonă cu gradul de diluare, neputând fi identificate discontinuități sau schimbări de pantă semnificative, caracteristice modificărilor morfologice, depistate în cazul sistemelor de bloc-copolimeri extinse cu uleiuri sau alți compuși macromoleculari cu masă moleculară mică [19-23].

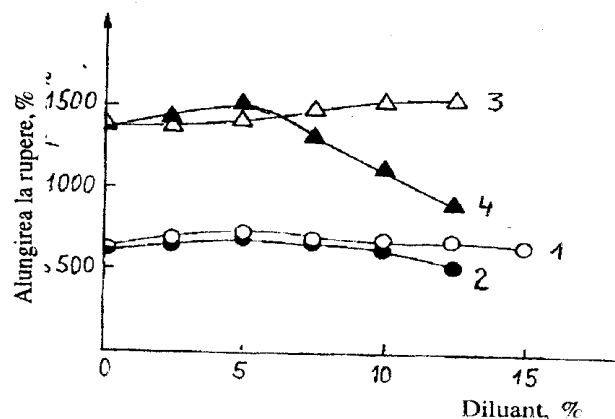
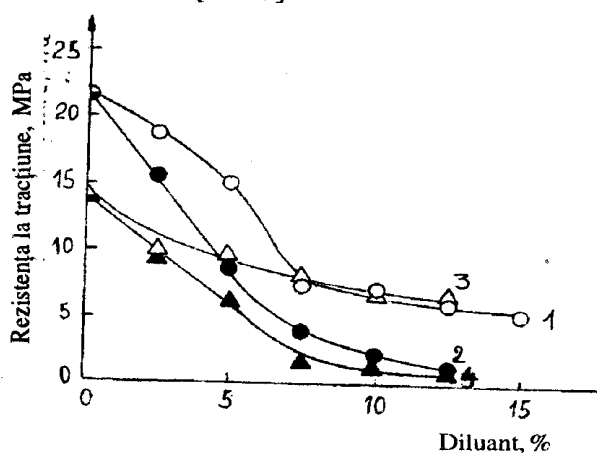


Fig. 3. Variația rezistenței la tracțiune a bloc-copolimerilor cu gradul de extindere: 1. sistemul SBS/LA; 2. sistemul SBS/HDDA; 3. sistemul SIS/LA; 4. sistemul SIS/HDDA.

Fig. 4. Variația alungirii la rupere a bloc-copolimerilor cu gradul de extindere: 1. sistemul SBS/LA; 2. sistemul SBS/HDDA; 3. sistemul SIS/LA; 4. sistemul SIS / HDDA.

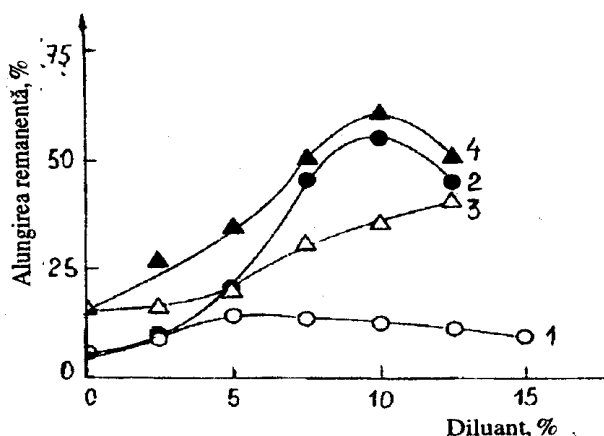


Fig.5. Variația alungirii remanente a bloc-copolimerilor cu gradul de extindere : 1. sistemul SBS/LA; 2. sistemul SBS/HDDA; 3. sistemul SIS/LA; 4. sistemul SIS /HDDA.

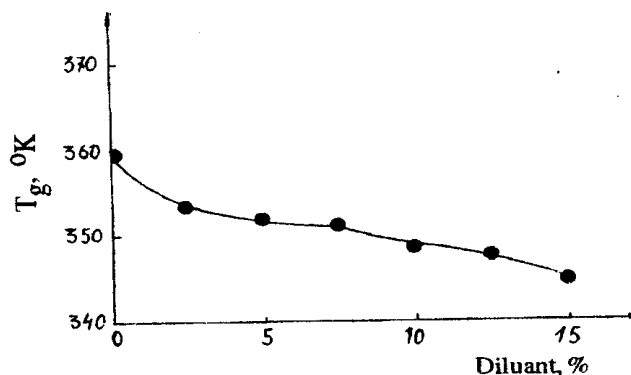


Fig.6. Dependența T_g a fazei polistirenice a bloc-copolimerului SBS de conținutul în LA.

Deși bloc-copolimerii SIS și SBS au compoziția și mase moleculare comparabile (tabelul 1), se constată că amestecurile acestora cu acriilați LA și HDDA prezintă proprietăți diferite, evidențiindu-se o scădere mai puțin accentuată a modului și durității sistemelor pe bază de SIS, fapt ce indică o tensionare mai redusă a rețelei poliizoprenice.

Comportarea favorabilă a sistemelor SIS/acriilați se datorează faptului că masa moleculară între punctele de contact ale ghemului statistic (entanglements) la poliizopren este mai mare comparativ cu polibutadiena, 14000 g/mol, respectiv 5600 g/mol [24], ceea ce permite gonflarea mai ușoară a bloc-copolimerului stiren-izoprenic producând o tensionare mai puțin accentuată.

Elasticitatea mai pronunțată a sistemului SIS/acriilați este evidentă și în cazul proprietăților la rupere. Astfel, după cum era de așteptat rezistența la rupere a compoundurilor prezintă o scădere generală cu diluția (fig 3), dar mai puțin accentuată în cazul sistemelor bazate pe bloc-copolimerul stiren-izoprenic. Un argument în plus pentru elasticitatea mai mare a sistemelor pe bază de SIS îl constituie și alungirile la rupere mult mai mari ale acestora comparativ cu sistemele bazate pe bloc-copolimerul SBS (fig.4).

Surprinzătoare pare, la prima vedere, menținerea constantă, sau chiar scăderea alungirii la rupere cu gradul de diluare a compoundurilor (fig.4), în timp ce acest indicator în mod normal crește cu gradul de extindere în cazul utilizării ca extenderi ai acelorași polimeri, uleiurilor minerale sau unii compuși macromoleculari cu masă moleculară relativ mică, comparabilă cu a acriilaților LA și HDDA [3,4,19-23].

Scăderea semnificativă a rezistenței la rupere, alungirea constantă și creșterea alungirii remanente (fig.5) odată cu creșterea gradului de extindere pune în evidență existența unei compatibilități limitate a diluanților cu bloc-copolimerii stiren-dienici, fapt ce era de așteptat datorită prezenței grupelor polare în structura acestor acriilați. Scăderea accentuată a rezistenței la rupere și creșterea alungirii remanente pe măsura extinderii bloc-copolimerilor cu acriilați se poate explica prin slăbirea rețelei polistirenice, fenomen ce se întâmplă numai dacă acriilații pătrund și în faza polistirenică. Determinările DSC efectuate cu un aparat Du Pont 2000, la o viteză de încălzire de 20°C/min, arată o scădere continuă a temperaturii de tranziție vitrosă (T_g) a fazei polistirenice odată cu creșterea gradului de extindere (fig.6), ceea ce constituie o dovadă clară a prezenței acriilaților și în faza polistirenică.

Diagramele DSC pun în evidență și alte tranziții situate în intervalul de temperatură 40-60°C, care au o tendință de scădere, ceea ce dovedește prezența acrilitaților și în straturile interfazice, straturi care sunt răspunzătoare în mare măsură de schimbările morfologice care la rândul lor sunt reflectate în proprietățile mecanice [11, 25, 26].

Determinările de difracție cu raze X sub unghi mic (SAXS) efectuate la DESY-"Hamburg Synchrotron Radiation Laboratory" pe compoundurile de bloc-copolimer stiren-butadienic cu laurilacrilat și hexandioldiacrilat au scos în evidență, prin calculul densității de electroni, repartizarea acriilaților atât în faza polibutadienică cât și în faza polistirenică (fig.7 și 8).

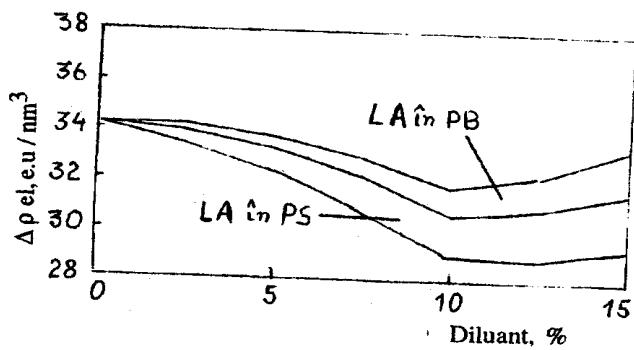


Fig. 7. Diferența densității de electroni repartizată în cele două faze ale bloc-copolimerului SBS în funcție de conținutul de LA

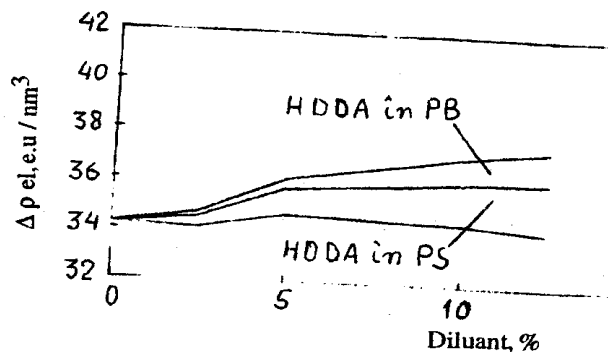


Fig. 8. Diferența densității de electroni repartizată în cele două faze ale bloc-copolimerului SBS în funcție de conținutul de LA

Utilizând o tehnică de calcul specifică [13] s-a putut pune în evidență faptul că rețeaua polistirenică este formată din cilindri cu dimensiunile $H/D = 35/14$ nm pentru bloc-copolimerul stiren-butadienic neextins (fig.9). Introducerea laurilacrilatului în bloc-copolimer face ca acesta, la dozaje mici, să ocupe cavitățile (volumul liber) existente în cilindrii polistirenici (fig.10), apoi la dozajele mai mari de 7,5% să se plaseze în jurul acestora. Această valoare de 7,5% LA în SBS este foarte bine marcată și de schimbările produse în proprietățile fizico-mecanice, în special ale rezistenței la rupere (fig.3).

După cum se poate constata din studierea indicatorilor mecanici (fig.1-5), hexandioldiacrilatul, încă la primele dozaje produce schimbări importante în proprietățile fizico-mecanice ale compoundurilor, ceea ce presupune o modificare majoră a rețelei polistirenice, fapt dovedit de studiile SAXS (fig.11). După cum se poate vedea din această figură, prezența HDDA în faza polistirenică produce deformarea rețelei polistirenice, domeniile prezentând forme neregulate. Această comportare este o consecință a

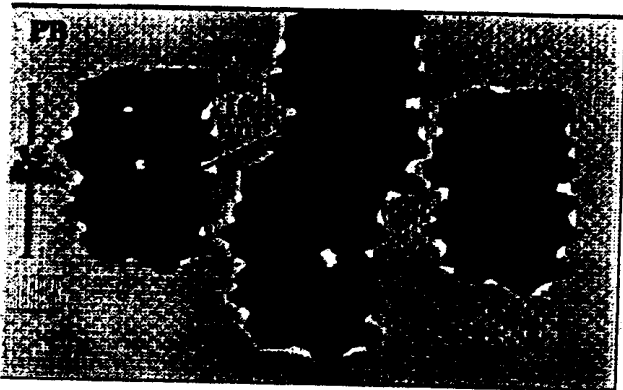


Fig.9 Structura bloc-copolimerului SBS neextins

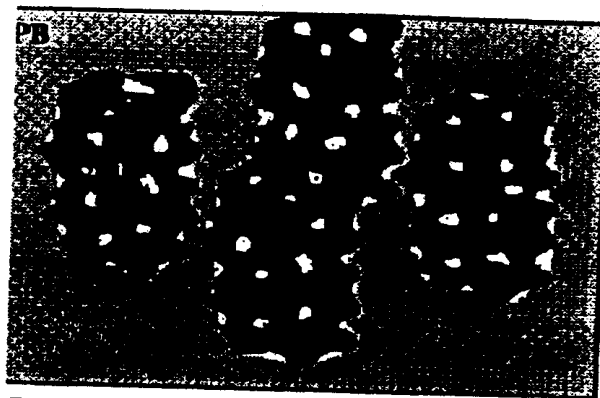


Fig.10. Structura bloc-copolimerului SBS extins cu 5% LA

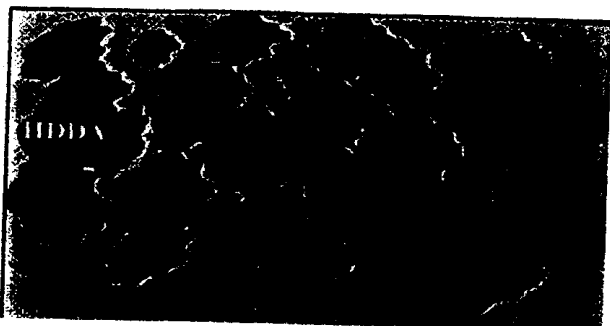


Fig.11. Structura bloc-copolimerului SBS extins cu 5% HDDA

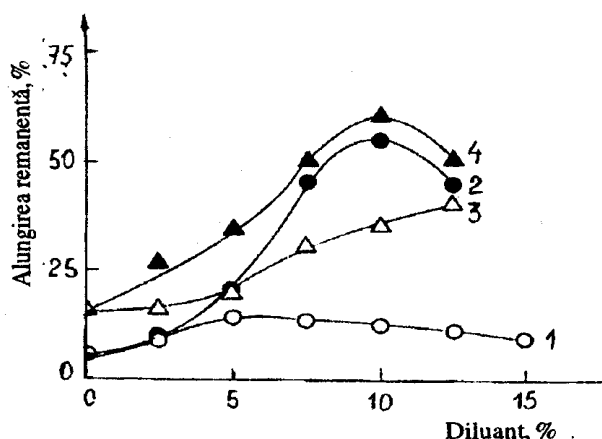


Fig.5. Variația alungirii remanente a bloc-copolimerilor cu gradul de extindere : 1. sistemul SBS/LA; 2. sistemul SBS/HDDA; 3. sistemul SIS/LA; 4. sistemul SIS / HDDA.

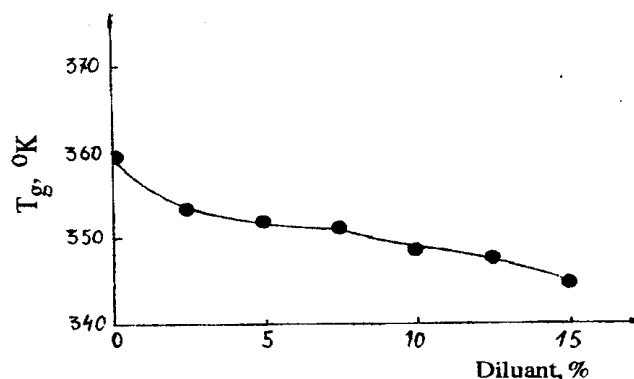


Fig.6. Dependența T_g a fazei polistirenice a bloc-copolimerului SBS de conținutul în LA.

Deși bloc-copolimerii SIS și SBS au compoziția și mase moleculare comparabile (tabelul 1), se constată că amestecurile acestora cu acriilații LA și HDDA prezintă proprietăți diferite, evidențiindu-se o scădere mai puțin accentuată a modului și durității sistemelor pe bază de SIS, fapt ce indică o tensionare mai redusă a rețelei poliizoprenice.

Comportarea favorabilă a sistemelor SIS/acriilați se datorează faptului că masa moleculară între punctele de contact ale ghemului statistic (entanglements) la poliizopren este mai mare comparativ cu polibutadiena, 14000 g/mol, respectiv 5600 g/mol [24], ceea ce permite gonflarea mai ușoară a bloc-copolimerului stiren-izoprenic producând o tensionare mai puțin accentuată.

Elasticitatea mai pronunțată a sistemului SIS/acriilați este evidentă și în cazul proprietăților la rupere. Astfel, după cum era de așteptat rezistența la rupere a compoundurilor prezintă o scădere generală cu diluția (fig 3), dar mai puțin accentuată în cazul sistemelor bazate pe bloc-copolimerul stiren-izoprenic. Un argument în plus pentru elasticitatea mai mare a sistemelor pe bază de SIS îl constituie și alungirile la rupere mult mai mari ale acestora comparativ cu sistemele bazate pe bloc-copolimerul SBS (fig.4).

Surprinzătoare pare, la prima vedere, menținerea constantă, sau chiar scăderea alungirii la rupere cu gradul de diluare a compoundurilor (fig.4), în timp ce acest indicator în mod normal crește cu gradul de extindere în cazul utilizării ca extenderi ai acelorași polimeri, uleiurilor minerale sau unii compuși macromoleculari cu masă moleculară relativ mică, comparabilă cu a acriilaților LA și HDDA [3,4,19-23].

Scăderea semnificativă a rezistenței la rupere, alungirea constantă și creșterea alungirii remanente (fig.5) odată cu creșterea gradului de extindere pune în evidență existența unei compatibilități limitate a diluanților cu bloc-copolimerii stiren-dienici, fapt ce era de așteptat datorită prezenței grupelor polare în structura acestor acriilați. Scăderea accentuată a rezistenței la rupere și creșterea alungirii remanente pe măsura extinderii bloc-copolimerilor cu acriilați se poate explica prin slăbirea rețelei polistirenice, fenomen ce se întâmplă numai dacă acriilații pătrund și în faza polistirenică. Determinările DSC efectuate cu un aparat Du Pont 2000, la o viteză de încălzire de 20°C/min, arată o scădere continuă a temperaturii de tranziție vitroasă (T_g) a fazei polistirenice odată cu creșterea gradului de extindere (fig.6), ceea ce constituie o dovadă clară a prezenței acriilaților și în faza polistirenică.

Diagramele DSC pun în evidență și alte tranziții situate în intervalul de temperatură 40-60°C, care au o tendința de scădere, ceea ce dovedește prezența acrilitaților și în straturile interfazice, straturi care sunt răspunzătoare în mare măsură de schimbările morfologice care la rândul lor sunt reflectate în proprietățile mecanice [11, 25, 26].

Determinările de difracție cu raze X sub unghi mic (SAXS) efectuate la DESY-"Hamburg Synchrotron Radiation Laboratory" pe compoundurile de bloc-copolimer stiren-butadienic cu laurilacrilat și hexandioldiacrilat au scos în evidență, prin calculul densității de electroni, repartizarea acriilaților atât în faza polibutadienică cât și în faza polistirenică (fig.7 și 8).

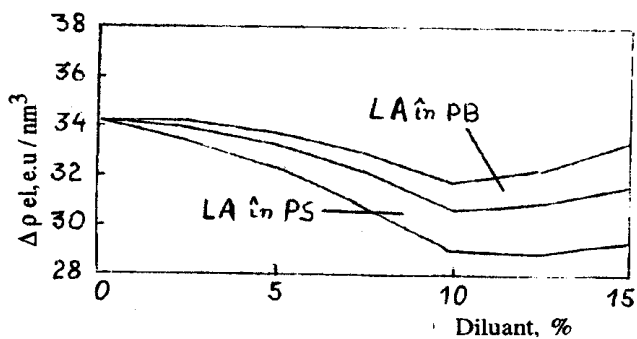


Fig.7. Diferența densității de electroni repartizată în cele două faze ale bloc-copolimerului SBS în funcție de conținutul de LA

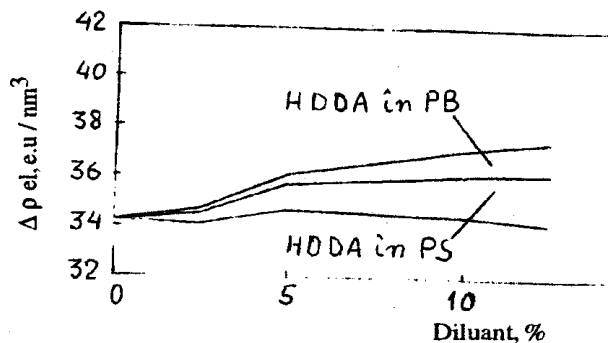


Fig.8. Diferența densității de electroni repartizată în cele două faze ale bloc-copolimerului SBS în funcție de conținutul de LA

Utilizând o tehnică de calcul specifică [13] s-a putut pune în evidență faptul că rețeaua polistirenică este formată din cilindri cu dimensiunile $H/D = 35/14$ nm pentru bloc-copolimerul stiren-butadienic neextins (fig.9). Introducerea laurilacrilatului în bloc-copolimer face ca acesta, la dozaje mici, să ocupe cavitățile (volumul liber) existente în cilindrii polistirenici (fig.10), apoi la dozajele mai mari de 7,5% să se plaseze în jurul acestora. Această valoare de 7,5% LA în SBS este foarte bine marcată și de schimbările produse în proprietățile fizico-mecanice, în special ale rezistenței la rupere (fig.3).

După cum se poate constata din studierea indicatorilor mecanici (fig.1-5), hexandioldiacrilatul, încă la primele dozaje produce schimbări importante în proprietățile fizico-mecanice ale compoundurilor, ceea ce presupune o modificare majoră a rețelei polistirenice, fapt dovedit de studiile SAXS (fig.11). După cum se poate vedea din această figură, prezența HDDA în faza polistirenică produce deformarea rețelei polistirenice, domeniile prezentând forme neregulate. Această comportare este o consecință a



Fig.9 Structura bloc-copolimerului SBS neextins

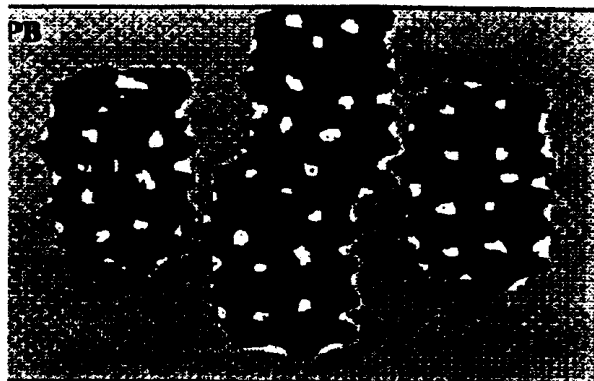


Fig.10. Structura bloc-copolimerului SBS extins cu 5% LA



Fig.11. Structura bloc-copolimerului SBS extins cu 5% HDDA