

PAUL GHIOCA
EMIL BUZDUGAN
GHEORGHE AIVĂNESEI
SEVER ȘERBAN
NORBERT STRIBECK
HANS GERHARD ZACHMANN

Bloc-copolimeri stirenbutadienici epoxidați extinși cu acrilati

C.Z.: 678. 746

The paper presents the effect of the star styrene-butadiene block-copolymers modification by epoxidation upon their physico-mechanical properties, as well as upon laurylacrylate- and hexandioldiacrylate- containing compounds.

Epoxidarea este o metodă ușor accesibilă de modificare chimică a elastomerilor, care prezintă marele avantaj că nu distruge structura inițială a bloc-copolimerilor stirenbutadienici, fapt menționat în literatura de specialitate și confirmat de autori în studiile anterioare [1]. Menținerea structurii inițiale este esențială în cazul bloc-copolimerilor stirenbutadienici, deoarece acești elastomeri nu sunt supuși vulcanizării, proprietățile elastomere fiind asigurate de arhitectura lor structurală specifică, constând dintr-o fază continuă polibutadienică (la un conținut de polidienă mai mare de 50 %), în care este dispersată faza polistirenică sub formă de domenii. Aceste domenii cuprind blocurile polistirenice ale catenelor de bloc-copolimeri, asigurând, astfel, reticularea fizică a polimerului, conferindu-i proprietățile specifice de elastomer vulcanizat [2-6].

Epoxidarea se produce la dublele legături dienice, prezența grupelor oxiranice conferind un caracter polar fazei elastomere, în timp ce faza polistirenică își menține caracterul nepolar inițial.

Proprietatea bloc-copolimerilor stirendienici de a poseda o rețea elastică bine definită la temperatura ambiantă și de a nu necesita vulcanizare a dus la ideea utilizării acestora ca material ideal de dispersare a unor substanțe sensibile la temperatură sau reactive cu sistemul de vulcanizare necesar în cazul cauciucurilor clasice [7-9].

În lucrările anterioare, autorii au studiat proprietățile unor compounduri de bloc-copolimeri stirendienici cu laurilacrilat (LA) și hexandioldiacrilat (HDDA), constatând că repartizarea acrilatilor în cele două faze, polidienică și polistirenică, constituie factorul principal, răspunzător de comportarea fizico-mecanică a acestor sisteme [9-12]. Prin introducerea grupelor oxiranice în catenele polidienice se urmărește creșterea polarității fazei elastomere, în scopul repartizării preponderente a acrilatilor în aceasta, ca urmare a îmbunătățirii compatibilității sistemului (polimer cu grupe polare - octender polar).

Pornind de la aceste premise, în această lucrare se studiază efectul gradului de epoxidare asupra proprietăților bloc-copolimerilor stirenbutadienici modificați, cu rețele diluate, utilizând ca extenderi laurilacrilatul și hexandioldiacrilatul.

Partea experimentală

Studiul s-a efectuat pornind de la un bloc-copolimer stirenbutadienic (SBS) obținut prin polimerizare anionică "vie" în soluție toluenică, folosind drept inițiator n-butil-litiul. În sinteză s-a utilizat tehnica polimerizării secvențiale a monomerilor urmată, în final, de cuplarea stoichiometrică a centrilor activi cu tetraclorură de siliciu [13-16], iar proprietățile acestuia sunt prezentate în tabelul 1.

Ing. PAUL GHIOCA, dr.ing. EMIL BUZDUGAN, ing. GHEORGHE AIVĂNESEI și ing. SEVER ȘERBAN - Institutul de Cercetări Chimice, București
Dr.fiz. NORBERT STRIBECK, și prof. HANS GERHARD ZACHMANN, Universităt Hamburg, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Germania

Tabelul 1
PROPRIETĂȚILE BLOC-COPOLIMERILOR STIRENDIENICI STELAȚI

Proprietatea	SBS
1. Conținut de stiren, %	30,5
2. Masa moleculară totală, g/mol	165 300
3. Masa blocurilor polistirenice, g/mol	12 600
4. Masa blocului polibutadienic stelat, g/mol	114 900

Tabelul 2
PROPRIETĂȚILE FIZICO-MECANICE ALE BLOC-COPOLIMERILOR STIRENDIENICI

Proprietatea	SBS	SBS-1	SBS-2	SBS-3
1. Densitatea, $^{\circ}\text{ShA}$	66	60	58	50
2. Modulul 300%, MPa	2,43	1,70	1,62	1,60
3. Rezistența la rupere, MPa	16,7	16,9	17,6	16,7
4. Alungirea la rupere %	730	960	925	925
5. Alungirea remanentă %	10	20	20	20
6. Conținutul în oxigen %				
- oxiranic	-	5,2	7,1	10,8
- total	-	8,8	7,4	13,9
7. T_g - fază polistirenică $^{\circ}\text{C}$	87	87	87	88

Proprietățile moleculare au fost determinate prin cromatografie de permeație prin gel, iar conținutul de stiren prin determinarea indicelui de refracție și a densității bloc-copolimerului [17].

Epoxidarea s-a realizat "in situ", utilizând soluția toluenică a bloc-copolimerului, prin tratare cu apă oxigenată și acid formic, la temperatura de 30°C, pentru evitarea reacțiilor secundare, conform tehnicii descrise într-o lucrare anterioară [1]. Gradul de epoxidare și proprietățile mecanice ale bloc-copolimerilor modificate sunt prezentate în tabelul 2.

După stabilizarea polimerilor cu 0,5 % 2,6-bis-terț-butil-p-crezol, s-au realizat compoundurile, prin adăugarea proporțiilor necesare de acilați direct în soluția toluenică. Din aceste soluții, utilizând tehnica turnării centrifugale [18], au fost obținute filme de circa 0,8 mm grosime, care au servit la determinarea proprietăților fizico-mecanice și termice.

Determinările de difracție cu raze X sub unghi mic (SAXS) și de densitate s-au efectuat la DESY-"Hamburg Sychrotron Radiation Laboratory".

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

Determinările DSC s-au realizat pe un aparat Du Pont 2000 la o viteză de încălzire de 20°C/min.

Rezultate și discuții

Masele moleculare ale polimerilor epoxidați nu au prezentat variații semnificative față de polimerul de referință (tabelul 2), constituind o dovadă că introducerea grupelor oxirănice la dublele legături polidienice în condiții blânde de reacție (30°C, raport solvent/nesolvent mai mare de 1/4) nu a distrus structura inițială a bloc-copolimerului, fenomen constat și de alți autori [19].

Pornind de la această constatare, modificarea proprietăților fizico-mecanice, în funcție de gradul de epoxidare (tabelul 2), își găsește explicația numai în modificările morfologice produse în rețeaua elastică specifică bloc-copolimerilor. Astfel, în cazul bloc-copolimerilor stirenbutadienici, prezența grupelor oxirănice conduce la relaxarea rețelei elastice inițiale, manifestată prin scăderea modulului la alungire 300 % și a durității, pe de o parte și prin creșterea alungirii la rupere, pe de altă parte. Menținerea practic constantă a rezistenței la rupere indică nemodificarea rețelei domeniilor polistirenice, știut fiind faptul că faza polistirenică, prin arhitectura ei (formă, dimensiune și aranjarea domeniilor polistirenice), conferă

“vulcanizarea fizică” a acestor elastomeri. Analiza termică a polimerilor modificali indică menținerea constantă a T_g -ului fazei polistirenice (tabelul 2), ceea ce constituie încă un argument că modificarea prin epoxidare a bloc-copolimerilor nu afectează blocurile polistirenice.

Ca urmare, răspunzătoare de comportarea bloc-copolimerilor modificali rămâne doar faza polidienică; care datorită prezenței grupelor oxiranice, își mărește entenglements-ul, ceea ce explică scăderea durității acestora [20].

În scopul urmăririi concomitente a efectului gradului de epoxidare și a gradului de extindere asupra proprietăților compoundurilor, reprezentările grafice s-au realizat folosind valorile relative ale indicatorilor fizico-mecanici.

În continuare, se va analiza, pe rând, variația indicatorilor fizico-mecanici ai compoundurilor în funcție de gradul de diluare a rețelei elastice cu LA, respectiv HDDA, grupând, în aceeași diagramă, proprietățile compoundurilor pe criteriul variației nivelului de epoxidare.

Duritatea tuturor compoundurilor (fig. 1 și 2) scade odată cu creșterea gradului de extindere a rețelei elastice, mai accentuat pentru HDDA, prezentând abateri de la o corelare liniară. Această alură a variației densității constituie o primă dovadă a repartizării neuniforme a acrilajilor în cele două faze ale bloc-copolimerilor

Mărirea gradului de epoxidare a bloc-copolimerului duce la creșterea durității compoundurilor, ceea ce denotă o mai bună compactizare a rețelei elastice, ca urmare a creșterii compatibilității catenelor elastomere tot mai polare cu acrilajii, purtători, la rândul lor, de grupe polare.

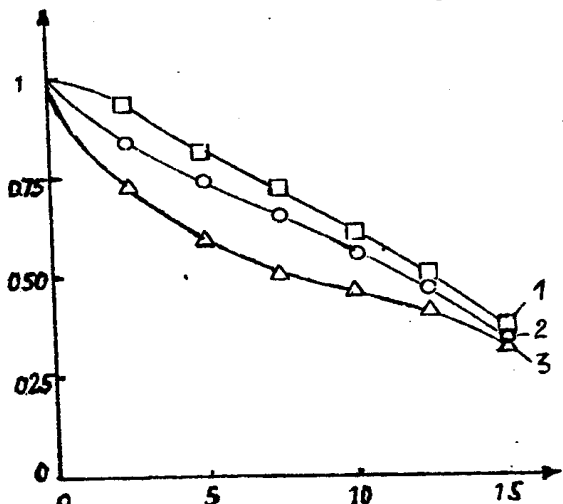


Fig. 1. Variația durității compoundurilor cu gradul de extindere cu LA: 1-sistemul SBS-3/LA; 2-sistemul SBS-2/LA; 3- sistemul SBS-1/LA

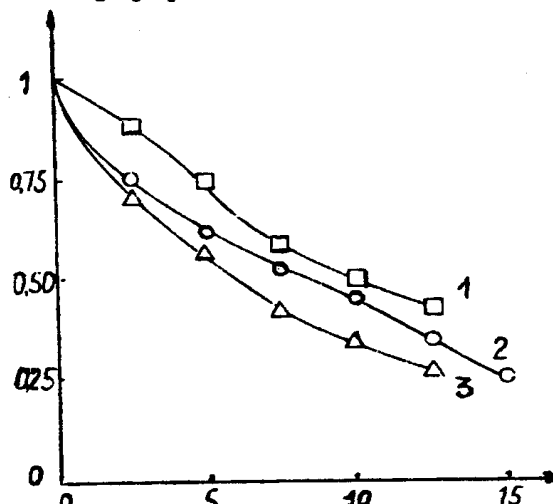


Fig. 2. Variația durității compoundurilor cu gradul de extindere cu HDDA: 1-sistemul SBS-3/HDDA; 2-sistemul SBS-2/HDDA; 3- sistemul SBS-1/HDDA

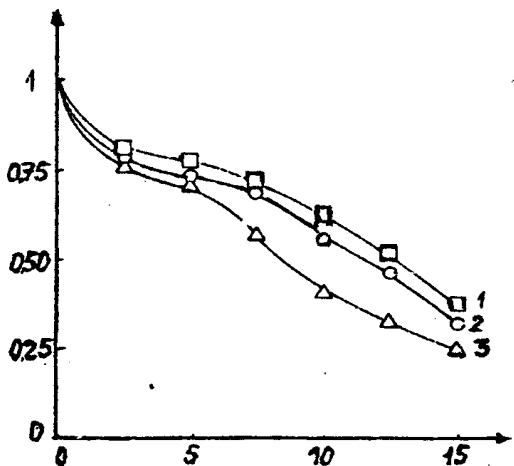


Fig. 3. Variația modulului la alungire 300% a compoundurilor cu gradul de extindere cu LA: 1-sistemul SBS-3/LA; 2-sistemul SBS-2/LA; 3- sistemul SBS-1/LA

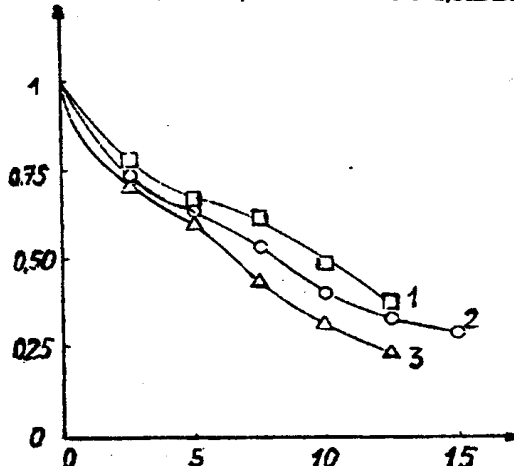


Fig. 4. Variația modulului la alungire 300% a compoundurilor cu gradul de extindere cu HDDA: 1-sistemul SBS-3/HDDA; 2-sistemul SBS-2/HDDA; 3- sistemul SBS-1/HDDA

Valorile superioare ale durității prezentate de compoundurile pe bază de laurilacrilat indică mai buna compatibilitate a acestuia cu catenele polibutadienice, compatibilitate datorată componentei hidrocarbonate a moleculei LA, mult mai mare în comparație cu HDDA.

La primul dozaj de acriilați, modulul de alungire 300 % al compoundurilor prezintă o scădere foarte accentuată, asemănătoare ca valoare pentru cei doi extenderi (fig. 3 și 4). La valori medii ale dozajului de diluanți (5-10 %), scăderea modulului la alungire 300 % este invers proporțională cu gradul de epoxidare, panta curbei fiind mai accentuată pentru sistemele pe bază de HDDA. La nivelele mai mari de extindere, scăderea valorilor modulului se accentuează, menținându-se aceleași particularități observate pentru dozajul mediu de acriilați.

Apariția discontinuităților în variația modulului la alungire 300 % în funcție de gradul de diluare a rețelei elastice și, după cum se va vedea, și în variația celorlalți indicatori fizico-mecanici, au fost constatate și în cazul altor sisteme de bloc-copolimeri stiren-butadienici/extender. Studiile anterioare au dovedit că aceste discontinuități apar ca urmare a cumulului efectului de diluare a fazei polibutadienice cu schimbările morfologice ale fazei polistirenice (formă, dimensiune, aranjare structurală a domeniilor) [9-13, 21-28].

Ținând cont de structura și morfologia specifică acestor elastomeri, se poate aprecia că primele cantități de extenderi sunt preluate numai de faza polibutadienică, ocupând volumul liber existent, ceea ce duce la micșorarea contactelor ghemului statistic intercatenar, având ca efect imediat slăbirea rețelei elastice, manifestată prin scăderea bruscă a valorilor modulului la alungire 300 % (fig. 3 și 4) și a rezistenței la tracțiune (fig. 5 și 6). Mărirea dozajului (2,5-7,5 %) face ca acriilații să intre, în continuare, preponderent în faza elastomeră, diluând rețeaua elastică, conducând la scăderea moderată a modulului la alungire 300 % (fig. 3 și 4), a rezistenței la rupere (fig. 5 și 6) și la creșterea alungirii la rupere (fig. 7 și 8).

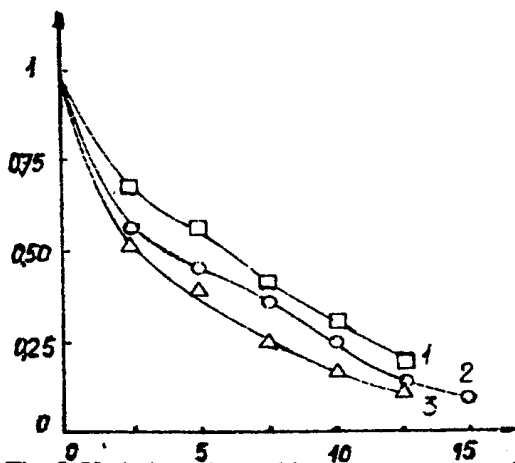


Fig. 5. Variația rezistenței la rupere a compoundurilor cu gradul de extindere cu LA: 1-sistemul SBS-3/LA; 2-sistemul SBS-2/LA; 3-sistemul SBS-1/LA

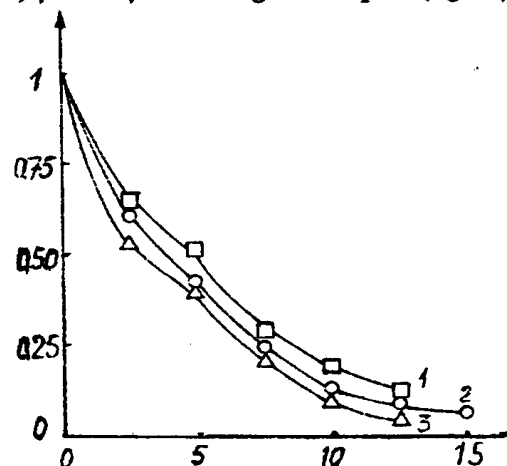


Fig. 6. Variația rezistenței la rupere a compoundurilor cu gradul de extindere cu HDDA: 1-sistemul SBS-3/HDDA; 2-sistemul SBS-2/HDDA; 3-sistemul SBS-1/HDDA

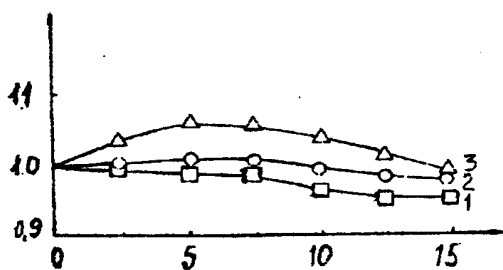


Fig. 7. Variația alungirii la rupere a compoundurilor cu gradul de extindere cu LA: 1-sistemul SBS-3/LA; 2-sistemul SBS-2/LA; 3-sistemul SBS-1/LA

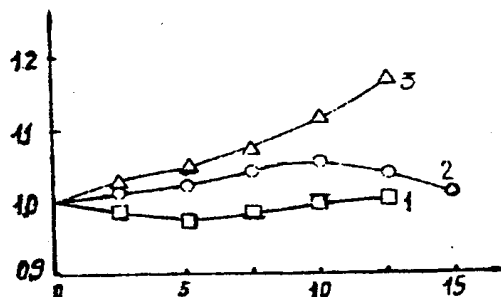


Fig. 8. Variația alungirii la rupere a compoundurilor cu gradul de extindere cu HDDA: 1-sistemul SBS-3/HDDA; 2-sistemul SBS-2/HDDA; 3-sistemul SBS-1/HDDA

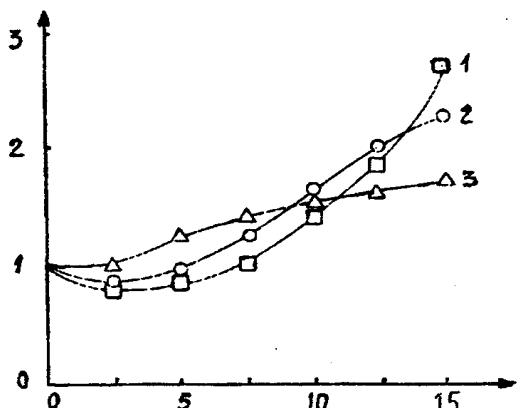


Fig. 9. Variația alungirii remanente a compundurilor cu gradul de extindere cu LA: 1-sistemul SBS-3/LA; 2-sistemul SBS-2/LA; 3- sistemul SBS-1/LA

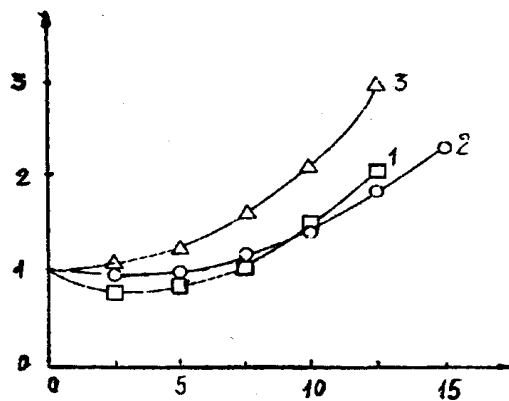


Fig. 10. Variația alungirii remanente a compundurilor cu gradul de extindere cu HDDA: 1-sistemul SBS-3/HDDA; 2-sistemul SBS-2/HDDA; 3- sistemul SBS-1/HDDA

Creșterea treptată, dar tot mai accentuată la dozajele superioare ale alungirii remanente (fig. 9 și 10) constituie dovada prezenței acrilatilor și în faza polistirenică, prezență care are drept consecință plastifierea domeniilor polistirenice.

La dozaje mai mari de 7,5 %, crește și mai mult proporția de acrilati în faza polistirenică, modificând drastic forma și structura domeniilor polistirenice [9], ceea ce are ca rezultat prăbușirea tuturor indicatorilor fizico-mecanici.

O dovadă în plus că acrilatii nu se repartizează uniform în cele două faze ale bloc-copolimerilor o constituie și faptul că densitatea compundurilor nu variază după o lege de amestec monotonă (fig. 11). Ocuparea volumului liber din polimer de către acrilati este marcată în diagramă de variația relativ lentă a densității compundurilor, la dozaje mici, variație care se accentuează la dozajele mai mari, când se manifestă fenomenul de extindere propriu-zis.

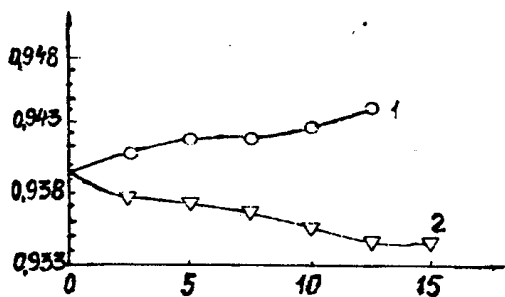


Fig. 11. Variația densității bloc-copolimerului SBS stelat cu gradul de extindere: 1-extender HDDA; 2-extender LA

Pentru a pune în evidență comportarea compundurilor supuse efortului până la limita de distrugere, în figurile 12 și 13 se prezintă dependența "rezistenței reale la tracțiune", în funcție de gradul de diluare a rețelei elastice.

Acest indicator sintetic este definit de relația:

$$\sigma_T = \frac{273}{293} \cdot \sigma_R \cdot \lambda_R$$

unde: σ_T reprezintă rezistența reală la tracțiune;

σ_R - rezistența la rupere;

λ_R - alungirea la rupere.

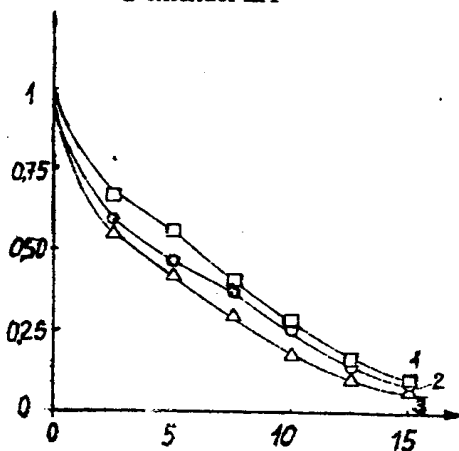


Fig. 12. Variația rezistenței reale la tracțiune a compundurilor cu gradul de extindere cu LA: 1-sistemul SBS-3/LA; 2-sistemul SBS-2/LA; 3- sistemul SBS-1/LA

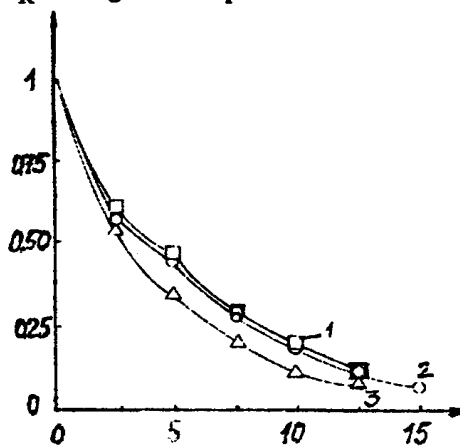


Fig. 13. Variația rezistenței reale la tracțiune a compundurilor cu gradul de extindere cu HDDA: 1-sistemul SBS-3/HDDA; 2-sistemul SBS-2/HDDA; 3- sistemul SBS-1/HDDA

Variația rezistenței reale la tracțiune, în funcție de gradul de extindere a rețelei elastice confirmă slăbirea accentuată a rețelei elastice, pornind de la primul dozaj de acrilat, mura curbelor fiind caracteristică pentru sisteme polimerice cu compatibilitate redusă.

Din studiu s-a constatat că proprietățile compoandurilor realizate cu HDDA sunt inferioare celor realizate cu LA, ca urmare a modificărilor mult mai drastice pe care le produce HDDA în rețeaua polistirenică, fapt dovedit prin studiile SAXS efectuate pe sisteme similare de bloc-copolimeri butadienstirenici (HA, HDDA) [9].

Concluzii

Studiul efectuat a scos în evidență faptul că epoxidarea bloc-copolimerilor butadienstirenici stelați până la un conținut de oxigen oxiranic de 11 % duce la creșterea polarității blocului dienic fără să afecteze semnificativ structura și morfologia inițială a acestora.

Polaritatea blocurilor dienice mărește compatibilitatea bloc-copolimerilor stirenbutadienici cu acrilatii și are ca efect îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice ale compoandurilor cu LA și HDDA.

Studiul a stabilit că limita maximă de diluție a bloc-copolimerilor stirenbutadienici epoxidați se plasează în intervalul 7,5-10 % pentru LA și 5-7,5 % pentru HDDA, în funcție de gradul de epoxidare.

Bibliografie

1. GHIOCA, P., AIVĂNESEI, G., STOICESCU, S., CERCHEZ, I., BUZDUGAN, E. și STANCU, R., *Mat.Plast.*, **28**, nr. 1-2, 1991, p. 36
2. HENDUS, H., ILLERS, K. și RAPTE, E., *Kolloid Z-Z Polym.*, **216**, 1967, p. 110
3. BECHER, J.F., MARKER, L., BRADFORD, L.D. și AGGARWAL, S.L., *J.Polym.Sci.*, C-25, 1969, p. 117
4. AGGARWAL, S.L., *Polymer*, **17**, 1976, p. 938
5. MOLAU, G.E., *Block Polymers*, AGGARWAL, S.L., Ed. Plenum Press, New York-London, 1970
6. PEDEMONTE, E., TURTURRO, A., BIANCHI, V. și DENETTA, P., *Polymer*, **14**, 1973, p. 143
7. GHIOCA, P., BUZDUGAN, R., CERCHEZ, I., STANCU, I. și BĂNICA, G., *Mat.Plast.*, **27**, nr. 4, 1990, p. 176
8. ROGOVA, T.M. ș.a., *Prom.Sint. Kautschuka*, 1989, p. 13
9. GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., SERBAN, S., STRIBECK, N. și ZACHMANN, H.G., *Mat.Plast.*, **30**, nr. 2, 1993, p. 114
10. BUZDUGAN, E., GHIOCA, P., KLÖTZER, R., STRIBECK, N. și ZACHMANN, H.G., Comunicare prezentată la simpozionul "Kautschukelastische Polymersysteme", Bad Nauheim, Germania, 30-31 martie, 1992
11. GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., AIVĂNESEI, G., STRIBECK, N. și ZACHMANN, H.G., Comunicare prezentată la simpozionul "First Symposium on Polymer Science", București, 22-24 aprilie, 1992
12. GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., ȘERBAN, S., STRIBECK, N. și ZACHMANN, H.G., Comunicare prezentată la "Tassy-Freiburg Seminar on Polymer Science", Iași, 8-15 iunie, 1992
13. BORDEIANU, R., CERCHEZ, I., GHIOCA, P., STANCU, R. și BUZDUGAN, E., *Mat.Plast.*, **20**, nr. 3, 1983, p. 133
14. * * *, Brevet RO nr. 76067, 1979
15. * * *, Brevet RO nr. 80308, 1982
16. * * *, Brevet RO nr. 76069, 1979
17. BORDEIANU, R., GHIOCA, P. și BĂLĂNESCU, M., *Mat.Plast.*, **17**, nr. 4, 1980, p. 201
18. * * *, Brevet RO nr. 86581, 1985
19. BUKANOVA, E.F., EUSTIGNEVA, E.V., TITORSKII, I.A. și EVRECINOV, Yu.V., *Kauchuk i Resina*, **4**, 1984, p. 16
20. HERGENROTHER, W.I. și DOSHAK, J.M., *J.Appl.Polym.Sci.*, **40**, 1990, p. 989
21. BORDEIANU, R., GHIOCA, P., CERCHEZ, I., BUZDUGAN, E. și STANCU, R., *Rev.Roum.Chim.*, **28**, 1983, p. 229
22. BORDEIANU, R., GHIOCA, P., STANCU, R., CERCHEZ, I. și BUZDUGAN, E., *Rev.Roum.Chim.*, **29**, 1984, p. 3
23. BORDEIANU, R., GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., STANCU, R. și CERCHEZ, I., *Mat.Plast.*, **23**, 1986, p. 129
24. BORDEIANU, R., GHIOCA, P., CERCHEZ, I., BUZDUGAN, E. și STANCU, R., *Rev.Roum.Chim.*, **32**, 1987, p. 3
25. BORDEIANU, R., GHIOCA, P., BUZDUGAN, E., STANCU, R. și CERCHEZ, I., *Pure Appl.Chem.*, **56**, 1984, p. 319
26. POLIZZI, S., STRIBECK, N., ZACHMANN, H.G. și BORDEIANU, R., *Polymer Composites*, **9**, 1988, p. 434
27. POLIZZI, S., STRIBECK, N., ZACHMANN, H.G. și BORDEIANU, R., *Colloid Polym.Sci.*, **267**, 1989, p. 281
28. POLIZZI, S., BOSECKE, P., STRIBECK, N., ZACHMANN, H.G., ZIETZ, R. și BORDEIANU, R., *Polymer*, **31**, 1990, p. 638

Întrat în redacție: 2.VIII.1993