

BRANKA TANASIJEVIĆ  
SALEM F.K. ELKHASEH  
MARIJA S. NIKOLIĆ  
JASNA ĐONLAGIĆ

Tehnološko–metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu,  
Beograd

NAUČNI RAD

678.073/.074+542.913+543.226

## SINTEZA TERMOPLASTIČNIH POLI(ESTAR–OLEFINSKIH) ELASTOMERA

*U radu je prikazana sinteza i karakterizacija poli(estar–olefina) sa 40 mas. % mekih olefinskih, nepolarnih segmenata. Nepolarni olefinski pretpolimeri su ugrađivani u polimerne lance da bi se poboljšala hidrolitička i termička stabilnost i ostvarilo bolje razdvajanje faza. Za sintezu poli(estar–olefina) korišćena je katalizovana transesterifikacija dimetilteftalata, butandiola i  $\alpha$ ,  $\omega$ –dihidroksi poli(etilen–stat–butilena) (HO–PEB–OH,  $M_n = 3092$  g/mol) u rastvoru. Kao rastvarač korišćen je teško isparljiv 1,2,4–trihlorbenzen. Sinteza ovih termoplastičnih elastomera je optimizovana u pogledu koncentracije katalizatora, tetra–n–butil–titanata ( $Ti(OBu)_4$ ), stabilizatora, N,N'–difenil–p–fenilendiamina (DPPD), kao i vremena izvođenja druge faze reakcije polikondenzacije. Pokazano je da prisustvo rastvarača utiče na povećanje kompatibilnosti komponenti rastopa reakcione smeše, odnosno efikasnosti uvođenja fleksibilnih nepolarnih olefinskih segmenata u polimerne lance. Sintetisani blok–kopoliestri okarakterisani su u pogledu sastava i sadržaja tvrdih segmenata  $^1H$  NMR spektroskopijom, a u pogledu veličine makromolekula viskozimetrijom razblaženih rastvora ( $\eta_{inh}$ ) i rastopa ( $\eta^*$ ) polimera. Termička svojstva i stepen kristaliničnosti sintetisanih poli(estar–olefina) su analizirani pomoću diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC), termooksidativna svojstva termogravimetrijskom analizom (TGA), a reološka svojstva dinamičko mehaničkom spektroskopijom kako u stanju rastopa tako i u čvrstom stanju.*

Termoplastični elastomeri su našli široku primenu kao inženjerski polimerni materijali u mnogim industrijskim granama, zahvaljujući odličnim mehaničkim i fizičkim svojstvima. Ovi polimerni materijali poseduju svojstva karakteristična za elastomere, a prerađuju se kao termoplastični materijali. Termoplastični elastomeri (TPE) pokazuju mehanička svojstva hemijski umreženih elastomera i to: veliku zateznu čvrstoću, otpornost na udar, povratnu elastičnost i fleksibilnost na niskim temperaturama [1,2]. Sa porastom udela mekih segmenata snižava se entalpija i temperatura topljenja, opada zatezna čvrstoća i tvrdoća materijala, dobijaju se manje kristalinični polimeri, a raste izduženje pri kidanju. Svojstva termoplastičnih elastomera mogu se modifikovati variranjem dužine pojedinačnih segmenata, vrste mekih i tvrdih segmenata, njihovog masenog odnosa, kao i molarne mase polimera. Ovi materijali se oblikuju uobičajenim postupcima prerade: ekstruzijom, injekcionim ili rotacionim brizganjem i kalandriranjem, koji se inače koriste za preradu kristaliničnih i staklastih termoplasta [1]. Dobra termička stabilnost termoplastičnih elastomera kopoliestarskog tipa je veoma značajna zbog njihove izloženosti povišenoj temperaturi u stanju rastopa u mnogim postupcima prerade. Tipični primeri termoplastičnih elastomera su stiren–dien triblok kopolimeri, blok kopolietani, blok kopolietar–amidi i blok kopolietar–estri).

Jedan od načina da se poboljša hidrolitička i termička stabilnost termoplastičnih elastomera je uvođenje nepolarnih segmenata u polimerne lance. Time se ostvaruje i bolje razdvajanje faza što utiče na znatno poboljšanje mehaničkih svojstava polimera, a naročito se odražava na povećanje elastičnosti. U naučnoj literaturi veoma mali broj radova je posvećen izučavanju uvođe-

nja poliolefinskih nepolarnih segmenata u polimerne lance termoplastičnih elastomera [3–6]. E. Walch i saradnici [3] su 1993. objavili rad o sintezi i karakterizaciji poli(butilentereftalata)–b–poli(izobutilena), polazeći od  $\alpha$ , $\omega$ –anhidridom funkcionalizovanih poli(izobutilena). Poznato je da se tokom reakcije polikondenzacije dešava fazna separacija zbog loše mešljivosti mekih nepolarnih segmenata i polarnih monomera tj. dimetilteftalata i 1,4–butandiola. Problem se rešava izvođenjem sinteze termoplastičnih elastomera u rastvoru u prisustvu teško isparljivih rastvarača kao što su m–krezol ili 1,2,4–trihlorbenzen, koji su ujedno i dobri rastvarači za poli(butilentereftalat) i nepolarne pretpolimere. Na ovaj način su sintetisani blok–kopolimeri makromolekulskih dimenzija, sa temperaturama ostakljivanja,  $T_g$ , na oko –65 °C, koje su znatno niže od  $T_g$  komercijalnih termoplastičnih elastomera na bazi polietara. Moduli elastičnosti sintetisanih polimera su bili u opsegu od 0.4 do 900 MPa i povećavali su se sa porastom sadržaja tvrde faze, ali su bili znatno niži od komercijalnih polietarskih elastomera. Sličan koncept za sintezu poli(butilentereftalata)–b–poli(izobutilena) primenili su Kennedy i saradnici [4], koristeći telehelične dihidroksilne poli(izobutilene) različitih molarnih masa ( $M_n = 1400–10000$  g/mol). Dobijeni su semi–kristalni polimerni materijali sa temperaturama topljenja u opsegu od 219–221 °C, i temperaturama ostakljivanja koje su opadale sa porastom molarne mase mekog segmenta, od –15 do –66 °C. Sintetisani termoplastični elastomeri su bili relativno loših mehaničkih svojstva, zbog samo delimične ugradnje mekih nepolarnih segmenata. C.S. Lin i S. Qutubuddin [5] su 1994. prikazali sintezu poli(etilentereftalata)–b–poli(hidrogenovanog–butilena) u rastopu. Sintetisani termoplastični elastomeri su bili nerastvorni u toluenu, m–krezolu ili smeši fenol/tetrahloretana i pokazivali su po dve temperature topljenja i ostakljivanja karakteristične za tvrde i meke nemešljive blokove. H. Schmalz i saradnici [6] su prikazali sintezu nove klase termoplastičnih elastomera na bazi  $\alpha$ , $\beta$ –hidroksi terminiranih triblok–kopolimera poli(etilenoksid–olefin–etilenok-

Adresa autora: J. Đonlagić, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd

Rad primljen: Septembar 15, 2004

Rad prihvaćen: Oktobar 11, 2004

sid), PEO-PEB-PEO. Pokazali su da je na ovaj način moguće uvođenje mekih poliolefinских segmenata u termoplastične elastomere kopoliestarskog tipa polikondenzacijom u rastopu, bez primene teškoisparljivih rastvarača. Variranjem sadržaja mekih segmenata ostvarili su širok spektar termoplastičnih elastomera, različitih mehaničkih svojstava, sa niskim temperaturama ostakljivanja što ih kandiduje za primenu kako na niskim tako i na visokim temperaturama.

Cilj ovog rada je optimizacija eksperimentalnih uslova za sintezu novih termoplastičnih poli(estar-olefinских) elastomera. Termoplastični elastomeri na bazi dimetilestra tereftalne kiseline, 1,4-butandiola i  $\alpha,\omega$ -dihidroksi terminiranih poli(etilen-stat-butilena) ( $\bar{M}_n = 3600$  g/mol) su sintetisani dvostepenom katalizovanom polikondenzacijom u rastopu. Takođe je analiziran uticaj efikasnosti uvođenja nepolarnih mekih segmenata u osnovne polimerne lance kopoliestara, izvođenjem reakcije u prisustvu teško isparljivih rastvarača, na strukturu poli(estar-olefinских) elastomera i na njihova termička i reološka svojstva.

## EKSPERIMENTALNI DEO

**Sinteza.** Kopoliestri su sintetisani dvostepenim postupkom katalizovane transesterifikacije u rastvoru, polazeći od dimetilteftalata, 1,4-butandiola i  $\alpha,\omega$ -dihidroksi poli(etilen-stat-butilena), (Kraton Liquid L-2203, HO-PEB-OH,  $\bar{M}_n = 3092$  g/mol). Kao rastvarač korišćen je teško isparljiv 1,2,4-trihlorbenzen, a kao katalizator titan(IV)-butoksid ( $Ti(OBu)_4$ ). Ulogu termičkog stabilizatora imao je N,N'-difetil-p-fenilendiamin (DPPD). Količine reaktanata su odabrane tako da teorijski maseni odnos tvrdih i mekih segmenata iznosi 60:40. Sinteza ovih termoplastičnih elastomera optimizovana je u pogledu koncentracije katalizatora i termičkog stabilizatora [7,8].

**Karakterizacija poliestara.** Granični viskozitetni brojevi su određeni pomoću Ubbelohde-ovog viskozimetra, na 30°C, a kao rastvarač je korišćena smeša fenola: 1,1,2,2-tetrahioretilena : toluena (1: 1: 2 zap.).  $^1H$  NMR spektri poli(estar-olefina) dobijeni su iz rastvora uzoraka u deuterisanoj trifluorosirćetnoj kiselini, na aparatu "Varian-GEMINI-200" (200 MHz). Ekstrakcija uzoraka rađena je u hloroformu, u Soxhlet aparaturi tokom 24h, a zatim su ekstrahovane i nerastvorne frakcije sušene na 60 °C u toku 5h. Kompleksni dinamički viskoziteti,  $\eta^*$ , rastopa polimera određeni su na mehaničkom spektrometru RHEOMETRICS, model "RMS 605", pri dinamičkom smicanju između paralelnih ploča, na temperaturi od 240 °C. Frekvencija je varirana u opsegu od 0,1 do 100 rad/s. Moduli sačuvane energije,  $G'$ , i izgubljene

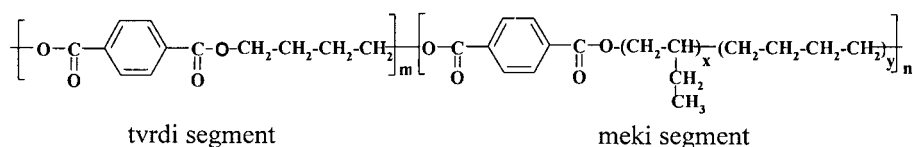
energije,  $G''$ , su određeni u ogledima dinamičkog uvijanja na epruvetama dimenzija (63,0x12,4x1,0 mm) pri frekvenciji od 6,28 rad/s u temperaturnom opsegu od 30 do 160°C. Temperature i promene entalpije topljenja su određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). DSC krive poliestara su dobijene na aparatu "Perkin Elmer DSC-2". Uzorci su ispitivani u atmosferi azota u temperaturnom opsegu od 50 do 250°C pri brzini zagrevanja od 10°C/min i brzini hlađenja od 40°C/min. Termička stabilnost poliestara je ispitana termogravimetrijskom (TG) analizom. TG merenja su izvođena na aparatu "Perkin Elmer TGS-2" u atmosferi azota i vazduha, pri protocima gasova od 20 cm<sup>3</sup>/min i pri brzini grejanja od 10°C/min.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U okviru ovog rada određivani su optimalni uslovi sinteze termoplastičnih elastomera sa olefinским nepolarnim segmentima. Prvi stupanj reakcije transesterifikacije izvođen je na normalnom pritisku u prisustvu 50 mas.% rastvora 1,2,4-trihlorbenzena da bi se izbeglo odvajanje faza nemešljivih komponenti. U drugom stupnju reakcije polikondenzacije, dodat je termički stabilizator, N,N'-difetil-p-fenilendiamin (DPPD) i reakcija je vođena pod visokim vakuumom (< 1 mm Hg) da bi se uklonio višak glikola i dobio polimer odgovarajućih molarnih masa [9]. Kao krajnji produkti dobijeni su multiblok kopolimeri sa slučajnom raspodelom tvrdih i mekih segmenata.

Hemijska struktura i segmenti poli(estar-olefina) zasnovanih na tereftalnoj kiselini i poliolima prikazani su na Slici 1.

Ispitivan je uticaj količine katalizatora i termičkog stabilizatora na dobijanje kopoliestara velikih molarnih masa. Rezultati određivanja optimalnih uslova sinteze termoplastičnih poli(estar-olefinских) elastomera dati su u Tabeli 1. Polimeri TPEHB1, TPEHB2, TPEHB3 su sintetisani pod istim eksperimentalnim uslovima samo je varirana koncentracija katalizatora. Sa porastom koncentracije katalizatora vrednost graničnog viskozitnog broja se smanjuje od 0,35 do 0,31 dl/g, a promena kompleksnog dinamičkog viskoziteta nije jasno izražena i ne pokazuje isti trend kao granični viskozitet. Kao optimalna količina katalizatora za sve ostale sinteze odabrana je koncentracija katalizatora od 0,96 mmol po molu dimetilestra. Prilikom sinteze polimera TPEHB1, TPEHB4 i TPEHB5 korišćena je različita količina termičkog stabilizatora. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su promene graničnih viskozitetnih brojeva iste kao i promene kompleksnih dinamičkih viskoziteta. Granični



Slika 1. Hemijska struktura poli(estar-olefina), gde je  $m$  molski udeo tvrdih segmenata i  $n$  je molski udeo mekih segmenata

Figure 1. The chemical structure of poly(ester-olefin)s, where  $m$  is the molar fraction of hard segments and  $n$  is the molar fraction of soft segments

Tabela 1. Sastav i svojstva sintetisanih poli(estar-olefina)  
Table 1. The composition and properties of the synthesized poly(ester-olefin)s

Polimer	Katalizator, mmol/mol estra	Termički stabilizator mas. %	$[\eta]$ , dl/g	$\eta^*$ , Pas (240°C, 1 Hz)	Sadržaj tvrdih segmenata, mas. %	Sadržaj mekih segmenata, mol% <sup>a)</sup>
TPEHB1	0,96	0,5	0,348	47,1	59	4,8
TPEHB2	1,44	0,5	0,337	40,1	54	5,8
TPEHB3	1,92	0,5	0,312	59,8	51	6,7
TPEHB4	0,96	0,75	0,373	100,40	62	4,2
TPEHB5	0,96	1,0	0,340	21,4	61	4,4
TPEHB6	0,96	0,5	0,378	31,6	59	4,7

<sup>a)</sup> Teorijski sadržaj mekih segmenata 4,3 mol. %

viskozitetni brojevi dobijenih poli(estar-olefina) kretali su se u granicama od 0,31 do 0,38 dl/g. Vrednosti kompleksnih dinamičkih viskoziteta,  $\eta^*$ , na 240 °C iznosili su od 21 do 100 Pas.

Optimalni uslovi sinteze poli(estar-olefina) bili su: koncentracija katalizatora, titan(IV)-butoksid (Ti(OBu)<sub>4</sub>), 1,0 mmol po molu estra, vreme izvođenja polikondenzacije od 5 h pod vakuumom na 240 °C i 1,0 mas. % stabilizatora, N,N'-difenil-p-fenilendiamin (DPPD), je računato na ukupnu masu reakcione smeše. Pri tim uslovima su sintetisani poli(estar-olefini) najvećih molarnih masa, izraženi preko vrednosti graničnog viskozitetnog broja.

Na osnovu <sup>1</sup>H NMR analize određen je molski sadržaj mekih segmenata u polimerima i iznosio je od 4,2 do 6,7 mol. %. Sadržaj tvrdih PBT segmenata u poli(estar-olefinima) bio je u opsegu od 51 do 62 mas. %, a prosečna dužina odnosno srednji stepen polimerizovanja (DP) PBT segmenata kretao se između 14 i 23, računato na 1 mol mekog segmenta.

Efikasnost ugradnje mekih nepolarnih segmenata u polimerne lance, određena na osnovu ekstrakcije u hloroformu tokom 24 h, bila je delimična uprkos vođenju polikondenzacije u rastvoru. Vrednosti date u Tabeli 2. predstavljaju maseni udeo uzorka rastvornog u hloroformu, ali i udeo koji je ostao nerastvoran posle 24h. Sadržaj tvrdih segmenata (izračunat iz <sup>1</sup>H NMR spektra) u obe frakcije, rastvornoj i nerastvornoj, prikazan je takođe u Tabeli 2. NMR-analiza je pokazala da je nerastvorna frakcija bila bogata PBT segmentima, a rastvornu frakciju u hloroformu su pretežno sačinjavali oligomeri mekog segmenta.

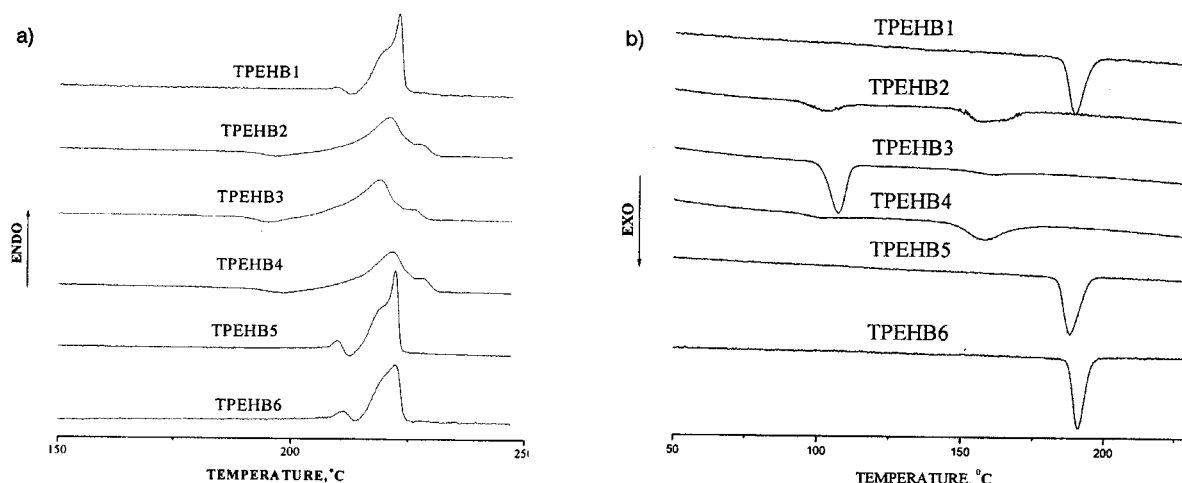
Na osnovu Tabele 2 može se zaključiti da veza između nerastvorne frakcije polimera i sadržaja mekih segmenata nije najbolja, ali i da postoji trend opadanja nerastvorne frakcije sa porastom sadržaja mekih segmenata.

DSC analiza je korišćena za određivanje temperature i entalpije topljenja, kao i stepena kristaliničnosti sintetisanih polimera (Slika 2). Temperature topljenja i kristalizacije date su u Tabeli 3. Temperature topljenja prvog i drugog prolaza (rezultati prikazani u zagradi) se međusobno malo razlikuju i kreću se u opsegu od 218 do 222 °C. Širina intervala topljenja polimera odraz je veličine kristalita i njihovog stepena urednosti. Na osnovu termograma izračunate su entalpije topljenja i u prvom prolazu kreću se u opsegu od 26,0 J/g (TPEHB5) do 33,8 J/g (TPEHB4) i u opsegu od 25,3 J/g (TPEHB5) do 33,3 J/g (TPEHB4) u drugom prolazu (rezultati prikazani u zagradi). Temperature i entalpije topljenja sintetisanih poli(estar-olefina) su rasle sa porastom sadržaja i dužine segmenta tvrde faze, odnosno PBT-a. I u ogledima hlađenja sintetisani poli(estar-olefini) pokazuju različito ponašanje. Dok uzorci TPEHB1, TPEHB5 i TPEHB6 pokazuju samo jedan pik kristalizacije, uzorci TPEHB2, TPEHB3 i TPEHB4, pokazuju dva pika, koji mogu biti posledica kristalizacije PBT u dve različite faze. Pik na višoj temperaturi odgovara kristalizaciji u fazi bogatoj tvrdim segmentima, dok pik na nižoj temperaturi odgovara kristalizaciji PBT-a u fazi bogatijoj nepolarnim mekim segmentima. Razlika u temperaturi topljenja i kristalizacije,  $\Delta T_h = T_m - T_c$ , je indikator brzine kristalizacije i za PBT, koji je poznat kao brzkristališući polimer, iznosi oko 36 °C. Kod uzoraka TPEHB1, TPEHB5 i

Tabela 2. Rezultati dobijeni ekstrakcijom poli(estar-olefina) sa hloroformom  
Table 2. Results obtained by extraction of the poly(ester-olefin)s with chloroform

Polimer	Sadržaj mekih segmenata, mol% <sup>a)</sup>	Rastvorna frakcija, mas. %	Nerastvorna frakcija, mas. %	Tvrđi segment u rastvornoj frakciji, mas. % <sup>a)</sup>	Tvrđi segment u nerastvornoj frakciji, mas. %
TPEHB1	4,8	28	72	30	70
TPEHB2	5,8	52	46	48	61
TPEHB3	6,7	41	48	–	–
TPEHB4	4,2	48	62	–	–
TPEHB5	4,4	42	59	44	74
TPEHB6	4,7	31	51	–	–

<sup>a)</sup> Razlika između početnog sastava polimera i nerastvorne frakcije polimera



Slika 2. DSC termogrami poli(estar-olefina) a) prvo zagrevanje i b) hlađenje  
Figure 2. DSC curves of the poly(ester-olefins) a) first heating b) cooling

Tabela 3. Termička svojstva i stepen kristaliničnosti poli(estar-olefina)  
Table 3. Thermal properties and degree of crystallinity of the poly(ester-olefin)s

Polimer	DR, PBT	$T_m$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g <sup>a)</sup>	$T_{cl}$ , °C	$T_{cl}$ , °C	$\Delta H_c$ , J/g	$W_c$ , %	$W_{cPBT}$ , %
TPEHB1	20	220 (222)	26,3 (30,9)	189	/	29,1	18,2 (21,4)	30,8 (36,2)
TPEHB2	16	221 (221)	32,6 (31,5)	158	104	26,8	22,6 (21,8)	41,8 (40,4)
TPEHB3	14	218 (220)	32,6 (32,2)	161	107	30,9	22,6 (22,3)	44,2 (43,7)
TPEHB4	23	221 (221)	33,8 (33,3)	158	103	25,7	23,3 (23,0)	37,8 (37,2)
TPEHB5	22	222 (221)	26,0 (25,3)	188	/	32,6	18,0 (17,5)	29,5 (28,7)
TPEHB6	20	222(222)	28,7 (28,5)	191	/	30,4	19,9 (19,7)	33,7 (33,4)

<sup>a)</sup> Rezultati drugog prolaza prikazani su u zagradi

TPEHB6 ta razlika iznosi 31–32°C, što potvrđuje da ovi polimeri vrlo brzo kristališu. Činjenica da uzorci TPEHB2, TPEHB3 i TPEHB4 sporo kristališu je bila potvrđena vrednošću  $\Delta T_h$ , koja je bila u opsegu od 57 do 63 °C.

Vrednosti ukupnog stepena kristaliničnosti izračunate na osnovu DSC merenja i stepena kristaliničnosti prevedenih na odgovarajući maseni udeo poli(butilentereftalata) u kopolimeru, prikazane su u Tabeli 3. Stepen kristaliničnosti ( $w_c$ ) sintetisanih poli(estar-olefina) je bio u granicama između 18,0 i 23,3% i u saglasnosti je sa literaturnim podacima za druge tipove termoplastičnih elastomera. Maseni udeo tvrdih segmenata ugrađenih u kristalite ( $w_{cPBT}$ ) se kretao između 0,29 i 0,44, ukazujući na prisustvo kratkih poli(butilentereftaltnih) segmenata ugrađenih u amorfnu fazu.

Reološka merenja obuhvatila su praćenje promene modula sačuvane energije,  $G'$ , i modula izgubljene energije,  $G''$ , sa promenom temperature u opsegu od 30 do 250°C, pri frekvenciji od 6,28 rad/s. Korišćene su dve vrste geometrije prilikom merenja, pastile i epruvete, a rezultati merenja prikazani su zbirno na Slici 3. Temperature zavisnosti modula sačuvane i izgubljene energije pokazuju tri oblasti viskoelastičnog ponašanja: oblast staklastog stanja, plato gumolikog ponašanja i oblast prelaza iz platoa gumolikog ponašanja u stanje rastopa.

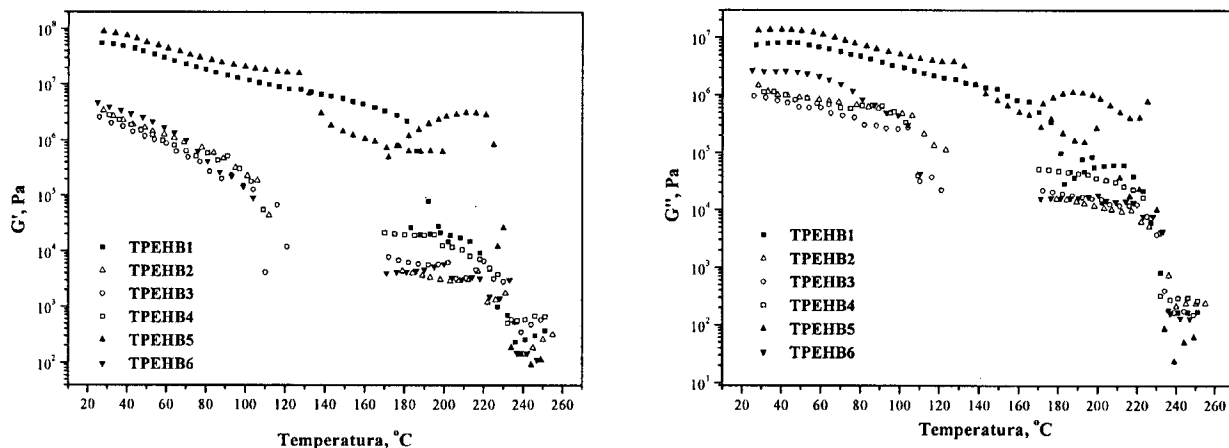
Na osnovu DSC i reološke analize čvrstih uzoraka i rastopa polimera kao i njihove homogenosti, sintetisani poli(estar-olefini) se mogu svrstati u dve grupe. Uzorci

TPEHB1, TPEHB5 i TPEHB6 se razlikuju od uzoraka TPEHB2, TPEHB3 i TPEHB4 po obliku i broju pikova hlađenja, zatim i po brzini kristalizacije. Moduli sačuvane energije  $G'$  u platou gumolikog ponašanja prve grupe uzoraka su za jednu dekadu veći u odnosu na drugu grupu, zbog većeg stepena kristaliničnosti. Iskristalisana tvrda faza PBT-a predstavlja fizičko umreženje kod termoplastičnih elastomera čineći polimerni materijal tvrdim.

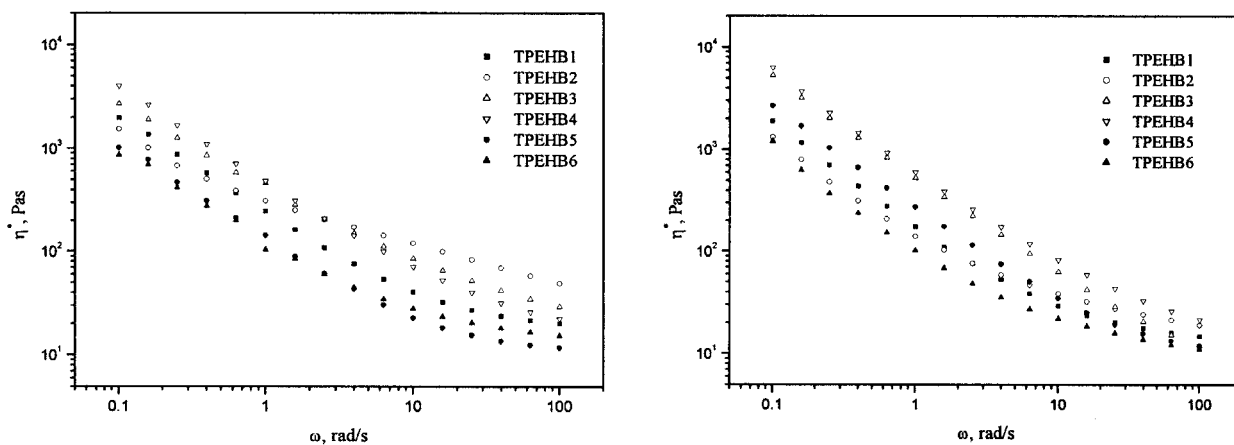
Na osnovu merenja zavisnosti kompleksnog dinamičkog viskoziteta od frekvencije može se uočiti da sintetisani poli(estar-olefini) na 235 i 240°C pokazuju pseudoplastično ponašanje (Slika 4). U stanju rastopa homogeniji uzorci termoplastičnih elastomera, TPEHB1, TPEHB5 i TPEHB6, pokazuju niže viskozitete u odnosu na manje homogene polimere.

U cilju ispitivanja termičke stabilnosti sintetisanih poli(estar-olefina) urađena je termogravimetrijska analiza. Stabilnost polimera ispitivana je u azotu i vazduhu. TGA krive poli(estar-olefina) sa različitim sadržajem katalizatora i toplotnog stabilizatora prikazane su na Slici 5.

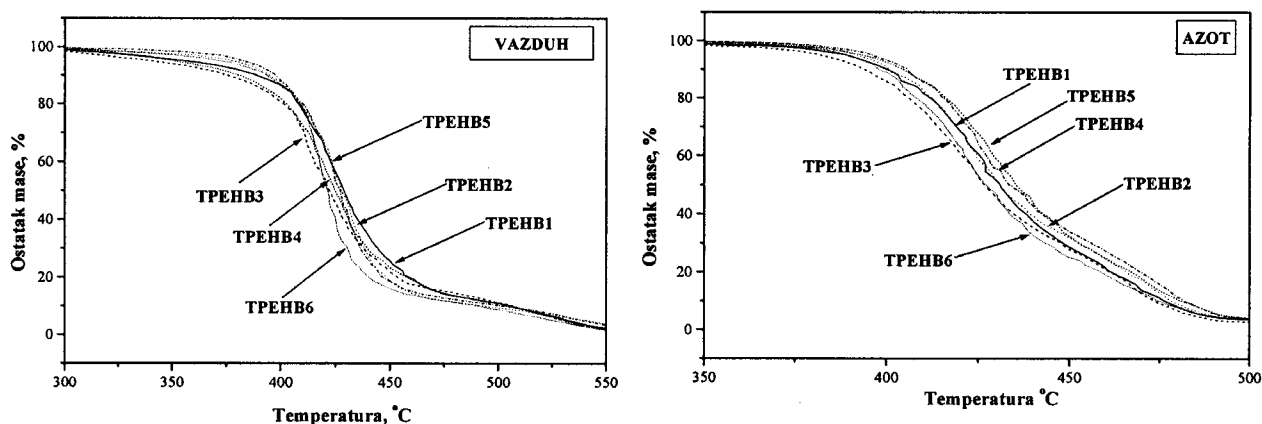
Oblik TGA krivih ukazuje na postojanje složenog mehanizma reakcije degradacije. Vrednosti temperatura na kojima dolazi do gubitka mase od 10% uzete su kao pokazatelj početka degradacije polimera i kreću se u opsegu od 393 do 406°C u atmosferi azota i u opsegu od 375 do 397°C u atmosferi vazduha. Degradacija polimera u atmosferi vazduha počinje na nižim temperaturama



Slika 3. Zavisnost modula sačuvane energije,  $G'$ , i modula izgubljene energije,  $G''$ , od temperature za seriju poli(estar-olefina)  
 Figure 3. The dependence of the storage modulus,  $G'$ , and loss modulus,  $G''$ , versus temperature for the series of poly(ester-olefin)s



Slika 4. Kompleksni dinamički viskozitet sintetisanih poli(estar-olefina) u zavisnosti od frekvencije na 240 i 235 °C  
 Figure 4. Complex dynamic viscosity of the poly(ester-olefin)s versus frequency at 240 and 235 °C



Slika 5. TG krive poli(estar-olefina) dobijene u vazduhu i azotu  
 Figure 5. TG curves of the poly(ester-olefin)s under air and nitrogen atmosphere

što se moglo i očekivati. Temperature na kojima je gubitak mase 50 mas.% kreću se u granicama od 427 do 435°C u azotu i u granicama od 420 do 428°C u vazduhu. Ostatak polimera u azotu na 500°C bio je u opsegu od 2,9 do 4,2 mas.%.

## ZAKLJUČAK

Termoplastični poli(estar-olefini) na bazi dimetilte-reftalata, 1,4-butandiola i  $\alpha,\beta$ -dihidroksi poli(etilen-stat-butilena) su sintetisani visokotemperaturnom polikondenzacijom u prisustvu teškoisparljivog rastvarača. Na

osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da su optimalni uslovi sinteze poli(estar-olefina): koncentracija katalizatora 1,0 mmol po molu estera, vreme vođenja reakcije od 5h pod vakuumom na 240°C i 1,0 mas.% stabilizatora. Multiblok struktura sintetisanih polimera je potvrđena NMR analizom, a maseni udeo tvrdih segmenata je bio u opsegu od 61 do 62 mas.%, dok je stepen polimerizovanja PBT segmenata, računat na 1 mol mekih segmenata iznosio od 14 do 23. Termoplastični poli(estar-olefini) su semi-kristalni polimeri, kod kojih su temperature i entalpije topljenja rastle sa porastom sadržaja i dužine tvrde faze. Stepenn kristaliničnosti je u saglasnosti sa literaturnim podacima za druge tipove termoplastičnih elastomera. DSC analiza kao i reološka merenja čvrstih uzoraka kao i njihovih rastopa potvrđuju da se sintetisani polimeri mogu klasifikovati u dve grupe. Uzorci TPEHB1, TPEHB5 i TPEHB6 se razlikuju od uzoraka TPEHB2, TPEHB3 i TPEHB4 po obliku pika i oblasti topljenja, kao i po obliku i broju pikova kristalizacije, a takođe i brzini kristalizacije. Modul sačuvane energije polimera prve vrste je za dekadu veći od modula druge kategorije, zbog većeg stepena kristaliničnosti koji predstavljaju fizičko umreženje elastomera i čine polimerni materijal tvrdim. U stanju rastopa ovi polimeri pokazuju niže viskozitete u odnosu na manje homogene uzorke.

Termička stabilnost sintetisanih poli(estar-olefina) zavisi od koncentracije stabilizatora i katalizatora, i kao što se moglo očekivati raste sa porastom sadržaja ter-

mičkog stabilizatora i opada sa povećanjem koncentracije katalizatora. Termička stabilnost poli(estar-olefina), odnosno, početak degradacije je za 30°C viši u poređenju sa termoplastičnim poli(estar-eter) elastomerima koji sadrže PTMO poli(tetrametilen oksid), stabilizovanim sa istim termičkim stabilizatorom [10,11].

#### LITERATURA

- [1] R.J. Cella, *Polyesters Elastomeric*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Suppl. vol. 2. New York: Wiley, 1977. p. 485-510.
- [2] G. Holden, *Elastomers thermoplastic*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 5. New York: Wiley, 1986. p. 416-430.
- [3] E. Walch, R.J. Gaymans, *Polymer*, 1994, **35**, 637-641.
- [4] G. Deák, P. Kennedy, *Macromolecular Reports*, 1996, **A33**, 439-449.
- [5] C.S. Lin, S. Qutubuddin, *Polymer*, 1994, **35**, 4120-4126.
- [6] H. Schmalz, V. Abetz, R. Lange, M. Soliman, *Macromolecules*, 2001, **34**, 795-800.
- [7] S. F-Kahlil-Elkhaseh, *Synthesis and Characterization of thermoplastic poly(ester-butylene)s*, M Sc. Project Thesis, TMF, Beograd, 2003.
- [8] B. Tanasijević, M. S. Nikolić, J. Đonlagić, "Sinteza i karakterizacija termoplastičnih poli(estar-olefinskih) elastomera", Kongres inženjera platičara i gumara, K-IPG 2004, Niška Banja, 18-21 maj 2004. Zbornik radova, 135-139.
- [9] GK Hoeschele, WK Witsiepe, *Angew Makromol Chem*, 1973, **29/30**, 267-89.
- [10] V. Aleksandrović, J. Đonlagić, *J Serb Chem Soc* 2001, **66(3)**, 139-52.
- [11] V. Aleksandrović, D. Poleti, J. Đonlagić, *Polymer* 2002, **43**, 3199-3208.

#### SUMMARY

##### SYNTHESIS OF THERMOPLASTIC POLY(ESTER-OLEFIN) ELASTOMERS

(Scientific paper)

Branka Tanasijević, Salem F.K. Elkhaseh, Marija S. Nikolić, Jasna Djonlagić, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

A series of thermoplastic poly(ester-olefin) elastomers, based on poly(ethylene-stat-butylene), HO-PEB-OH, as the soft segment and poly(butylene terephthalate), PBT, as the hard segment, were synthesized by a catalyzed transesterification reaction in solution. The incorporation of soft hydrogenated poly(butadiene) segments into the copolyester backbone was accomplished by the polycondensation of  $\alpha,\omega$ -dihydroxyl telechelic HO-PEB-OH, (PEB  $\bar{M}_n = 3092$  g/mol) with 1,4-butanediol (BD) and dimethyl terephthalate (DMT) in the presence of a 50 wt-% high boiling solvent i.e., 1,2,4-trichlorobenzene. The molar ratio of the starting comonomers was selected to result in a constant hard to soft weight ratio of 60:40. The synthesis was optimized in terms of both the concentration of catalyst, tetra-n-butyl-titanate (Ti(OBu)<sub>4</sub>), and stabilizer, N,N'-diphenyl-p-phenylenediamine (DPPD), as well as the reaction time. It was found that the optimal catalyst concentration (Ti(OBu)<sub>4</sub>) for the synthesis of these thermoplastic elastomers was 1.0 mmol/mol ester and the optimal DPPD concentration was 1.0 wt-%. The extent of the reaction was followed by measuring the inherent viscosity of the reaction mixture. The effectiveness of the incorporation of the soft segments into the copolymer chains was proved by Soxhlet extraction with chloroform. The molecular structures, composition and the size of the synthesized poly(ester-butylene)s were verified by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, viscometry of dilute solutions and the complex dynamic melt viscosity. The thermal properties of poly(ester-olefin)s were investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The degree of crystallinity was also determined by DSC. The thermal and thermo-oxidative stability were investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The rheological properties of poly(ester-olefin)s were investigated by dynamic mechanical spectroscopy in the melt and solid state.

Key words: Thermoplastic elastomers • Poly(ester-olefin)s • Hydroxyl-terminated poly(ethylene-stat-butylene) • Polycondensation • Thermal analysis • Rheology •

Ključne reči: Termoplastični elastomeri • Poli(estar-olefini) • Hidroksi-terminirani poli(etilen-stat-butileni) • Polikondenzacija • Termička analiza • Reologija •