

Inez Kowalczyk, Magdalena Kwiatkowska

Analiza właściwości przetwórczych furanowo-estrowych kopolimerów multiblokowych z udziałem surowców pochodzenia roślinnego

Nowe furanowo-estrowe kopolimery multiblokowe ze względu na swoją wielofazową strukturę wykazują cechy elastomerów termoplastycznych, jednakże obecność wiązań estrowych zwiększa ich wrażliwość na degradację hydrolytyczną w podwyższonej temperaturze. W niniejszym artykule oceniono właściwości przetwórcze kopolimerów poli(furanianu butylenu) z udziałem diolu dimeryzowanych kwasów tłuszczowych jako segmentu giętkiego (PBF-DDFA). Uzyskane wyniki badań stanowią rozszerzenie charakterystyki właściwości fizycznych nowej grupy polimerów estrowych, w których głównym monomerem jest, otrzymywany z roślin, kwas 2,5-furanodikarboksylowy, natomiast same kopolimery zawierają od 60 do 80% substratów pochodzenia roślinnego.

Słowa kluczowe: przetwarzalność, wskaźnik szybkości płynięcia, kwas 2,5-furanodikarboksylowy, kopolimery.

Processability of furan-ester multiblock copolymers based on plant-derived monomers

New bio-based furan-ester multiblock copolymers due to their specific multiphase structure exhibit the features of thermoplastic elastomers. However the presence of the ester bonds in macromolecules increases their sensitivity to hydrolytic degradation in higher temperature. In this paper the processing properties of poly(butylene furanoate) copolymerized with plant-derived dimerized fatty acid diol (PBF-DDFA) as the flexible segment were investigated. The presented results contribute to the characteristic of the new group of ester polymers, in which the main monomer is plant-derived 2,5-furandicarboxylic acid. The investigated copolymers contain 60 to 80% of plant-derived substrates.

Key words: processability, melt flow index, 2,5-furandicarboxylic acid, copolymers.

Wprowadzenie

Elastomery termoplastyczne (TPE) stanowią grupę materiałów o stale wzrastającym znaczeniu przemysłowym. Charakteryzują się one tym, że wykazują specyficzne właściwości użytkowe, którymi można sterować w zależności od udziału i rodzaju segmentów. Cechuje je duże odwracalne odkształcenie względne typowe dla wulkanizowanego kauczuku, a jednocześnie dają się przetwarzać w łatwy i wydajny sposób, typowy dla

Introduction

Thermoplastic elastomers (TPE) constitute a group of materials with constantly increasing industrial importance. They are characterized by the fact that exhibit specific usable properties which can be tailored depending on the type and ratio of the segments. They reveal large reversible elongation typical for vulcanized rubber and can be processed in an easy and efficient way as thermoplastics. It provides a multiplicity of

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Zakład Tworzyw Polimerowych,
al. Piastów 19, 70-310 Szczecin
e-mail: inez.kowalczyk@zut.edu.pl

Mgr inż. Inez Kowalczyk jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W 2013 roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Inżynierii Mechanicznej i Mechatroniki, ZUT w Szczecinie. Pracę doktorską realizuje na kierunku Inżynieria Materiałowa w Zakładzie Tworzyw Polimerowych.



tworzyw termoplastycznych, dzięki czemu możemy otrzymać elementy o zróżnicowanych kształtach [1, 2]. W ostatnim czasie szczególny nacisk jest położony na zastąpienie substratów pochodzenia petrochemicznego (szeroko stosowanych w produkcji tworzyw polimerowych), substratami otrzymywanymi z biomasy roślinnej m.in. kwasem 2,5-furanodikarboksylowym (FDCA). Kwas ten jest syntezowany z 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF), otrzymywanego z polisacharydów [3] i jest jednym z najbardziej obiecujących związków pochodzenia roślinnego do syntezy materiałów polimerowych, w tym poliuretanów, poliamidów i poliestrów. Fakt, że jest on pochodzenia roślinnego nie jest jedynym jego atutem. Wykazuje on bowiem dodatkowo duże podobieństwo pod względem budowy do kwasu tereftalowego (TPA), stąd też można zaobserwować duże zainteresowanie nim jako proekologiczną alternatywą w otrzymywaniu m.in. alifatycznych poliestrów oraz ich kopolimerów. Świadczy o tym liczba dostępnych publikacji [4–14]. Jednakże występuje kilka różnic w budowie tych monomerów, tj. wielkość pierścienia aromatycznego czy też nieliniowa struktura cząsteczki, co może wpływać na właściwości otrzymywanych poliestrów [7]. Niemniej poliestry oparte na produktach pochodzenia roślinnego, tj. poli(furanian etylenu) (PEF), poli(furanian butylenu) (PBF), poli(furanian trimetylenu) (PTF), wykazują właściwości porównywalne do tych otrzymywanych z surowców pochodzenia petrochemicznego, co czyni je bardzo atrakcyjnymi do zastosowań przemysłowych [4, 5, 7].

Światowy trend w poszukiwaniu monomerów otrzymywanych ze źródeł odnawialnych kształtują aspekty związane z ochroną środowiska oraz polityką zrównoważonego rozwoju mającą na celu zmniejszenie zużycia surowców kopalnych na rzecz przyjaznych dla środowiska źródeł odnawialnych. Szczególnie dużą aktywność można zaobserwować w otrzymywaniu semikrystalicznych poliestrów oraz ich kopolimerów, które ze względu na swoje wszechstronne właściwości fizyczne znajdują zastosowanie w produkcji opakowań, włókiennictwie oraz jako materiały inżynierskie [2, 15].

Opublikowane dotychczas przez nasz zespół prace badawcze dotyczą otrzymywania, budowy i właściwości fizyko-chemicznych kopolimerów multiblokowych z udziałem furano-estrowych segmentów sztywnych oraz dimeryzowanych kwasów tłuszczowych jako segmentów giętkich. Na podstawie otrzymanych wyników badań można zaobserwować, że otrzymane materiały mają cechy elastomerów termoplastycznych, dają się łatwo przetwarzać, przy czym udział segmentu giętkiego ma decydujący wpływ na właściwości fizyczne materiałów [4, 5, 16, 17].

Celem prezentowanych badań jest ocena wpływu udziału diolu dimeryzowanych kwasów tłuszczowych na właściwości przetwórcze kopolimerów, w których segmentem sztywnym jest poli(furanian butylenu) (PBF). Cechą poliestrów furanowych, podobnie jak tych otrzymywanych z kwasu tereftalowego, jest obecność

form and shapes of the final products [1, 2]. In recent years, scientists have been particularly interested in looking for the plant biomass derived substrates suitable to replace those of petrochemical origin. 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) is one of them. This acid is synthesized from 5-hydroxymethylfurfural (HMF) which may be obtained from polysaccharides and is one of the most promising compounds received from renewable resources for a synthesis of polymeric materials, including polyurethanes, polyamides and polyesters [3].

The bio-based origin of FDCA is not the only advantage of this monomer. It also shows similarity in the chemical structure to terephthalic acid (TPA). This fact enhances great interest in the acid as a pro-ecological alternative for the synthesis of aliphatic polyesters and their copolymers. It is confirmed by a number of available papers [4–14]. Although there are several differences in the DDFFA structure if compare to TPA, like a size of the aromatic ring or non-linear structure of the molecule, which affects the properties of furan-based polyesters [7], the novel plant-derived materials such as poly(ethylene furanoate) (PEF), poly(butylene furanoate) (PBF), poly(trimethylene furanoate) (PTF) reveal a number of physical properties made them very attractive and suitable for many industrial applications [4, 5, 7].

Development of new plant-derived monomers is driven by the aspects related to environmental protection and the sustainable policy aiming to reduce the consumption of petrochemical originated monomers. Particularly great interest is focused on the production of bio-based semi-crystalline polyesters and their copolymers, which due to their versatile physical properties potentially may be used in packaging, textile and as engineering materials [2, 15].

The research presented so far by group includes preparation, structure and physicochemical properties of multiblock copolymers containing furan-ester rigid segments and fatty acid dimer diol as flexible segment. The obtained results reveal that materials exhibit properties typical for thermoplastic elastomers may be processed in an easy way. Moreover the content of flexible segments influences polymer properties significantly [4, 5, 16, 17].

The aim of these research is to evaluate the effect of fatty acid dimer diol's content on processability of the copolymers, in which poly(butylene furanoate) makes the rigid segment. A characteristic feature of furan-based polyesters as well as those TPA-based, is the presence of ester groups in the macromolecule. These groups are sensitive to the presence of moisture under higher temperature. Moreover due to their hydrophilic character they absorb water from the environment. In order to prevent the polymer chain degradation during processing a careful drying process is needed. Dimerized fatty acids (DDFA) due to relatively low glass transition temperature and amorphous structure are characterized

w makrocząsteczce grup estrowych. Są one wrażliwe na obecność wilgoci (zwłaszcza w podwyższonej temperaturze), ponadto ze względu na swoją hydrofilowość absorbują wodę z otoczenia. Aby uniknąć degradacji łańcuchów polimerowych podczas przetworstwa termicznego, konieczny jest staranny proces suszenia granulatu. Dimeryzowane kwasy tłuszczowe dzięki swym właściwościom, tj. niskiej temperaturze zeszklenia oraz amorficznej strukturze, mogą być stosowane jako segment giętki kopolimerów. Kwasy tłuszczowe dodatkowo wykazują charakter silnie hydrofobowy, co powinno ograniczyć dyfuzję wilgoci w głąb materiału modyfikowanego jego udziałem. Dodatkowym atutem DDFA jest fakt, że są one otrzymywane z surowców odnawialnych. Prezentowane wyniki analizy DSC, TGA i nasiąkliwości potwierdzają, że udział segmentu giętkiego sprzyja właściwościom przetwórczym kopolimerów poprzez obniżenie temperatury topnienia kopolimerów, a więc i temperatury przetworstwa, zwiększenie stabilności termooksydacyjnej, ograniczenie nasiąkliwości kopolimerów, co w konsekwencji powinno również ograniczyć niepożądane reakcje degradacji hydrolytycznej. Wpływ udziału segmentów DDFA na właściwości reologiczne w temperaturach przetworstwa oceniano na podstawie analizy MFR. Wykonanie badań dla próbek niesuszonych i suszonych miało na celu ustalenie różnic w zachowaniu się materiałów zależnie od sposobu przygotowania granulatu.

Materialy

Materialy do badań wytworzono metodą dwustopniowej polikondensacji w stanie stopionym. Na pierwszym etapie z substratów: kwasu 2,5-furanodikarboksylowego i glikolu 1,4-butylenowego wytworzono homopolimer oraz oligomeryczny segment sztywny, który na drugim etapie poddano procesowi kopolimeryzacji w obecności diolu dimeryzowanych kwasów tłuszczowych (DDFA), stanowiącego segment giętki kopolimeru. Warunki prowadzenia reakcji zostały szczegółowo omówione we wcześniejszej pracy [4].

Metody badań

Badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC, Q100 TA Instruments) prowadzono w zakresie temperatury $-50 \div 200^\circ\text{C}$ z szybkością grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$ i chłodzenia $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Badanie stabilności termooksydacyjnej wykonano w atmosferze powietrza przy użyciu termogravimetru (TGA 92-16.18, SETARAM Instrumentation) w zakresie temperatury $20 \div 600^\circ\text{C}$ z szybkością grzania $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Chłonność (nasiąkliwość) materiałów w zimnej i gorącej wodzie oznaczono zgodnie z normą ISO 62:2008. Oznaczenie chłonności wilgoci w zimnej wodzie polega

by high flexibility of macromolecules. Additionally they show a strongly hydrophobic character, that limits the diffusion of moisture throughout the material. An additional advantage of DDFA is their biomass origin.

The presented results of DSC and TGA analysis as well as water uptake confirm that the addition of the flexible segment has positive impact on the processing properties of copolymers by lowering the melting temperature, in consequence a processing temperature, and increase thermo-oxidative stability. It also reduces moisture absorption which in consequences should reduce unwanted hydrolytic degradation. The influence of DDFA content on rheological properties in processing temperature was analyzed using MFR analysis. In order to access the effect of granulate material preparation before processing the measurements for dried and non-dried materials were carried out.

Materials

The investigated materials were synthesized via two-stage melt polycondensation method. Conducting a direct esterification of 2,5-furandicarboxylic acid with 1,4-butylene glycol the oligomeric PBF rigid segment was synthesized, which then was copolymerized with fatty acid dimer diol (DDFA) – the flexible segment of the copolyester. The extended description of the process can be found in [4].

Methods of testing

The thermal transitions were studied using differential scanning calorimeter (DSC, Q100, TA Instruments). The samples were analyzed in temperature range $-50 \div 200^\circ\text{C}$ with the heating rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and cooling rate $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

Thermal stability was performed under air atmosphere using thermo-gravimetric analysis (TGA 92-16.18, SETARAM Instrumentation). The measurements were carried out in temperature range $20 \div 600^\circ\text{C}$ with the heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

The water absorption (water uptake) of copolymers in cold and boiling water was determined according to ISO 62:2008 using injection-molded samples. For the cold water measurements, the samples were completely immersed in distilled water at 23°C for 24 h. For boiling water tests, the samples were immersed for 30 min and then cooled in a container with room temperature distilled water for another 15 min. The water absorption was determined as the percentage change in mass of a sample before and after exposure at cold or hot water.

The rheological processing properties of the obtained materials were analyzed based on the value

na umieszczeniu materiałów w naczyniu z wodą destylowaną (23°C) na 24 godziny. W przypadku pomiaru we wrzącej wodzie próbki umieszcza się kolejno w naczyniu ze wrzącą wodą destylowaną na 30 minut, a następnie przez 15 minut w wodzie o temperaturze pokojowej. Chłonność wody określono jako procentową zmianę masy próbki przed termostatowaniem w wodzie i po nim.

Na podstawie wartości wskaźnika szybkości płynięcia analizowano reologiczne właściwości przetworzone otrzymanych materiałów. Badania doświadczalne przeprowadzono zgodnie z normą ISO 1133-1 z wykorzystaniem plastomeru obciążnikowego CEAST MELT FLOW (T.Q., Italy) wyposażonego w dyszę o średnicy 2,095 mm. Pomiar prowadzono pod obciążeniem 2,16 kg, w czterech różnych wartościach temperatury. Wyznaczono w ten sposób masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR, g/10min) oraz lepkość stopionych materiałów (η , Pa·s). Temperaturę pomiaru dobrano indywidualnie dla każdego materiału na podstawie wyznaczonych z termogramów DSC wartości temperatury topnienia (T_m) oraz uzyskanych podczas badań termogravimetrem TGA wartości temperatury początku rozkładu ($T_{dec(5\%)}$) i temperatury, w których prędkość ubytku masy próbek była największa ($T_{dec(max)}$). Wskaźnik szybkości płynięcia zależy od kilku czynników, m.in. od stopnia rozgałęzienia makrocząsteczek czy też od średniej masy cząsteczkowej polimeru i jego stopnia polidispersji [18]. Aby sprawdzić różnice w sposobie przygotowania granulatu, część materiału suszono przed badaniem 12 godzin w warunkach przedstawionych w tabeli 1. Wszystkie wartości temperatury, w których wykonywano pomiary oraz informacje o udziałach segmentów sztywnych i giętkich przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Wyniki badań

W wyniku prowadzonych syntez otrzymano homopolimer poli(furanian butylenu) (PBF) oraz jego kopolimery PBF-DDFA (rys. 1) różniące się udziałem segmentów sztywnych i giętkich (tab. 1).

of the melt index. Experimental tests were carried out according to ISO 1133-1 using CEAST MELT FLOW (T.Q., Italy) weight plastometer equipped with a nozzle with a diameter of 2.095 mm. The measurements were carried out under the load of 2.16 kg at four different temperatures. The melt flow rate (MFR, g/10min) and melt viscosity (η , Pa·s) were determined. The temperatures of measurements were selected individually for each material based on the melting temperature (T_m) determined from DSC thermograms and decomposition temperature ($T_{dec(5\%)}$) and its highest rate ($T_{dec(max)}$) from TGA.

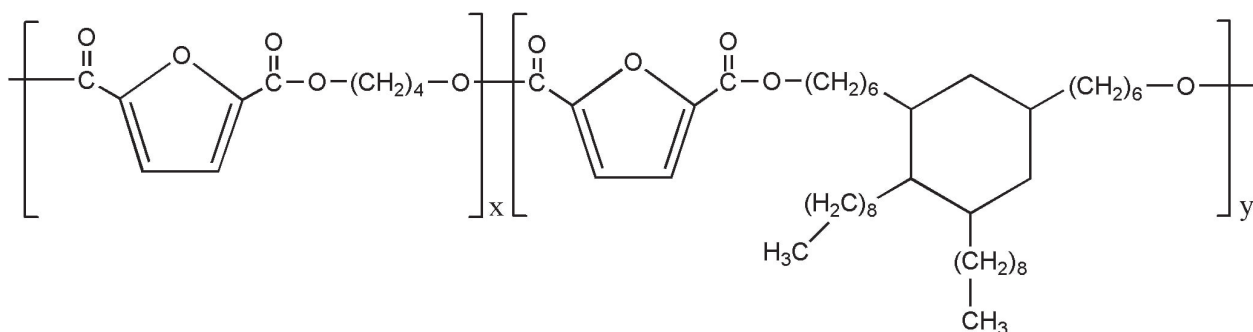
The melt flow index of polymer materials depends on several factors e.g. the degree of macromolecules branching, the average molecular weight and dispersity index [18]. In order to test the differences in the material preparation method, one part of the materials was dried before measurements for 12 hours in temperatures presented in Table 1. The temperature values in which the measurements were carried out as well as information about the chemical composition (rigid to flexible segments ratio) are presented in Tables 1 and 2.

Results and discussion

PBF homopolymer and PBF-DDFA copolymers (Fig. 1) with different ratio of rigid and flexible segments were synthesized (Tab. 1).

The influence of the flexible segment on thermal transition temperatures (crystallization – T_c , cold crystallization – T_{cc} , melting – T_m and glass transition – T_g) and crystalline phase content were determined using DSC method. Full analysis of the DSC thermograms is presented and discussed widely in [4]. The analysis confirmed that semi-crystalline materials were obtained.

Different values of thermal transition temperatures and degrees of crystallinity governed by the content of flexible segments were observed in polymers.



Rys. 1. Struktura chemiczne kopolimerów blokowych opartych na poli(furanianie butylenu) i dimeryzowanym diolu kwasów tłuszczowych PBF-DDFA

Fig. 1. Chemical structure of block copolymers based on poly(butylene furanoate) and fatty acid dimer diol PBF-DDFA

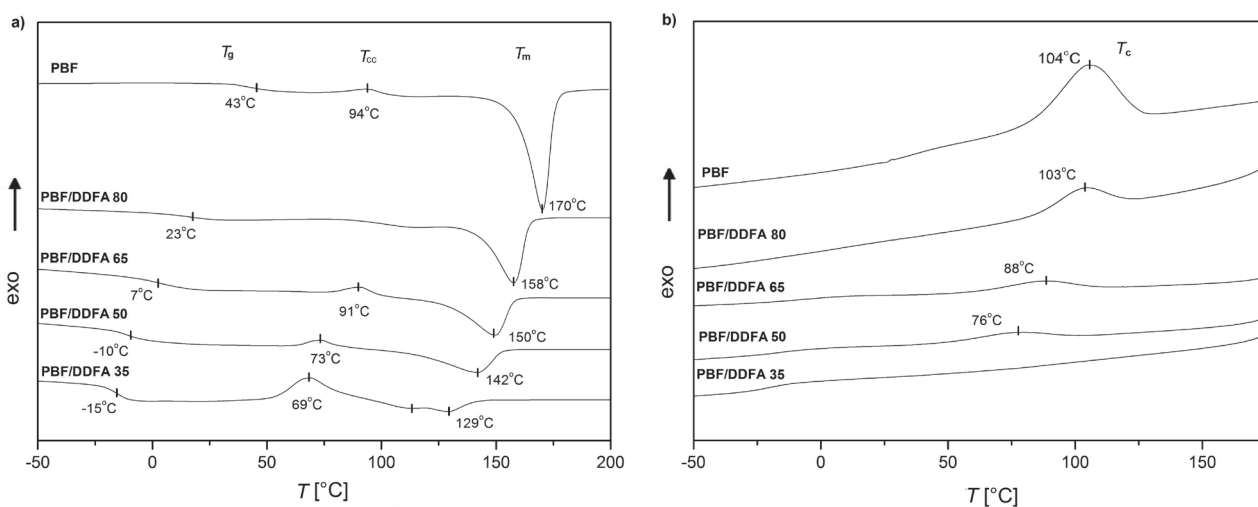
Badania wykonane metodą DSC umożliwiły określenie wpływu udziału segmentu giętkiego na przemiany fazowe zachodzące w strukturze otrzymanych materiałów (krystalizacji T_c , zimnej krystalizacji T_{cc} , topnienia T_m i zeszklenia T_g) oraz zawartość fazy krystalicznej w kopolimerach. Pełna analiza wyników badań DSC została przedstawiona we wcześniejszej pracy [4]. Analiza ta potwierdza, że otrzymane materiały są semikrystaliczne. Zależnie od udziału segmentów giętkich materiały te wykazują różne wartości temperatury przemian fazowych oraz stopnie krystaliczności. Niemniej w każdym przypadku obserwuje się strukturę heterofazową z wyraźną separacją fazową, charakterystyczną dla termoplastycznych elastomerów multiblokowych. Zaobserwować również można, że wraz ze wzrostem udziału segmentu giętkiego wartości temperatury przemian fazowych przesuwają się w kierunku niższej temperatury (rys. 2), co w efekcie obniża temperaturę przetwórstwa kopolimerów.

Nevertheless the heterogeneous structure with phase separation was observed. This characteristic feature is typical for multiblock thermoplastic elastomers. Moreover as the content of DDFA segments increases the thermal transition temperatures shifted to lower values was observed (Fig. 2). As a result, it reduces the processing temperatures of the copolymers.

Tabela 1. Udział segmentów i temperatury charakterystyczne dla PBF i kopolimerów PBF-DDFA

Table 1. Segments ratio and characteristic temperatures for PBF and PBF-DDFA copolymers

Materiał Sample	Udział segmentów Segment ratio, %		T_{drying} [°C]	T_m [°C]	$T_{dec(5\%)}$ [°C]	$T_{dec(max)}$ [°C]
	szttywnych rigid	giętkich flexible				
PBF	100	0	145	170	347	381
PBF-DDFA 80	80	20	120	158	347	384
PBF-DDFA 65	65	35	115	150	352	385
PBF-DDFA 50	50	50	100	142	355	385
PBF-DDFA 35	35	65	95	129	359	395



Rys. 2. Termogramy DSC homopolimeru PBF i kopolimerów PBF-DDFA podczas 2. grzania (a) i chłodzenia (b) [4]

Fig. 2. DSC thermograms of PBF homopolymer and PBF-DDFA copolymers during 2nd heating (a) and cooling (b) [4]

Stabilność termooksydacyjna badanych materiałów polimerowych ma istotne znaczenie podczas przetwórstwa. Poliestry i ich kopolimery są podatne na degradację hydrolytyczną w wysokiej temperaturze [16, 17]. Wynika to z obecności grup estrowych, które są hydrofilowe i absorbują wodę, a przez to są podatne na degradację [2]. Przedstawiona na rys. 3 analiza TGA przeprowadzona w atmosferze powietrza pokazuje, że wszystkie materiały są stabilne aż do temperatury około 340°C. Obecność dioli dimeryzowanych kwasów tłuszczowych prowadzi do zwiększenia stabilności termicznej kopolimerów w at-

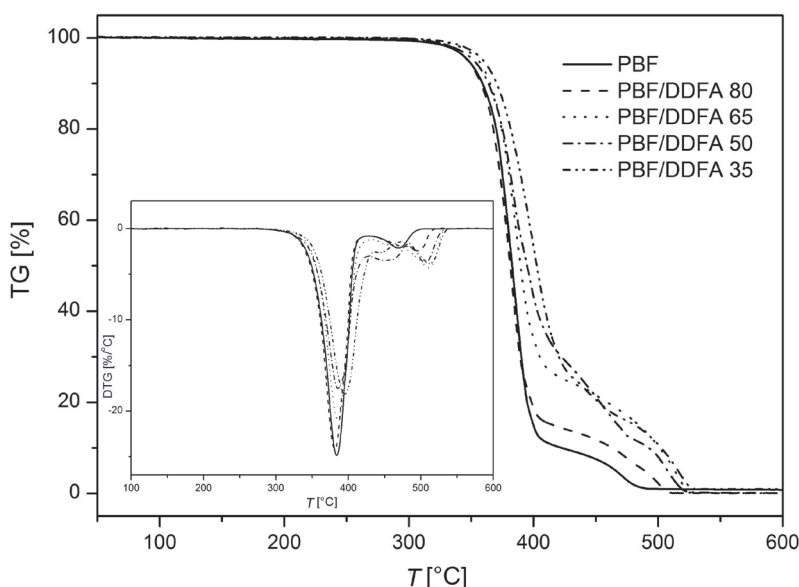
The thermo-oxidative stability of investigated polymer materials is of significant importance for their thermal processing. It is known that polyesters and their copolymers are sensitive to hydrolytic degradation in high temperature [16, 17]. It is due to the hydrophilic and water absorbing ester group present in structure, which is degradation susceptible [2]. The thermograms presented on Figure 3 show that up to 340°C all polymers are stable. The presence of fatty acid dimer diols leads to enhancement of thermo-oxidative stability of copolymers if compared

mosferze utleniającej w porównaniu do homopolimeru. Temperatury początku rozkładu i temperatury, w której prędkość ubytku masy próbki była największa (tab. 1) wzrastają wraz ze wzrostem zawartości DDFA. Jest to spowodowane tym, iż dodatek segmentów giętkich prowadzi do zmniejszenia liczby grup estrowych w makrocząsteczkach. Ponadto wysoce hydrofobowy charakter DDFA ogranicza dyfuzję cząsteczek wody do materiału i w konsekwencji zapobiega degradacji hydrolytycznej.

Przedstawione wyniki wskazują, że kopolimery PBF-DDFA mają doskonałą stabilność termooksydacyjną. Ich przetwarzanie w temperaturze wyższej niż temperatura topnienia nie powinno inicjować reakcji degradacji.

to homopolimer. As the content of DDFA increases an increase of decomposition onset temperature and its highest rate initiation were observed (Tab. 1). It happens because an incorporation of flexible segment leads to reduction of ester group concentration in macromolecules. Moreover highly hydrophobic properties of DDFA reduce the diffusion of water molecules into the polymer, which in consequences prevents hydrolytic degradation.

The presented results show that PBF-DDFA copolymers reveal excellent thermo-oxidative stability. Their processing at temperatures higher than the melting temperature should not initiate degradation reactions.



Rys. 3. Stabilność termiczna homopolimeru PBF i kopolimerów PBF-DDFA w atmosferze powietrza

Fig. 3. Thermal stability of PBF homopolymer and PBF-DDFA copolymers under air atmosphere

Wzrost hydrofobowości kopolimerów furano-estrowych jest również widoczny w podatności materiałów na chłonięcie wody. W celu przeanalizowania nasiąkliwości otrzymanych materiałów zbadano ich absorpcję w zimnej i gorącej wodzie. Uzyskane wyniki (tab. 3) potwierdzają, iż otrzymane materiały chłoną wodę, przy czym poziom nasiąkliwości zależy od ich budowy chemicznej. Największą nasiąkliwość zarówno w zimnej (0,5%), jak i gorącej wodzie (1%) wykazuje homopolimer PBF, co jest związane z obecnością hydrofilowych ugrupowań estrowych. Sugeruje to, że poliestry oparte na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym chłoną wilgoć m.in. z powietrza, co w warunkach przetwórstwa wysokotemperaturowego może doprowadzić do degradacji hydrolytycznej łańcuchów polimerowych oraz do obniżenia wytrzymałości wyrobu, powstawania smug, pęcherzy, a także innych defektów w gotowym wyrobie. Modyfikacja poliestru diolem dimeryzowanych

Tabela 2. Temperatury oznaczeń MFR i lepkości dla PBF i kopolimerów PBF-DDFA

Table 2. MFR and viscosity measurements temperatures for PBF and copolymers PBF-DDFA

Materiał Sample	Temperatura pomiaru Measurement temperature [°C]			
	T_1	T_2	T_3	T_4
PBF	190	210	230	250
PBF-DDFA 80	180	200	220	240
PBF-DDFA 65	170	190	210	230
PBF-DDFA 50	160	180	200	220
PBF-DDFA 35	150	170	190	210

The increase of hydrophobic properties of furan-ester copolymers may be seen in water uptake measurements. In order to analyze the water uptake

kwasów tłuszczowych zmniejsza absorpcję wilgoci w strukturę materiału w stosunku do homopolimeru. Spadek nasiąkliwości wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich jednoznacznie wskazuje, iż obecność diolu dimeryzowanego kwasu tłuszczowego zwiększa hydrofobowość materiału.

Ze względu na skład materiałów, nawet niewielkie modyfikacje w procesie produkcyjnym mogą skutkować znaczącymi zmianami strukturalnymi, prowadzącymi do otrzymania materiałów o różnych właściwościach fizycznych, na które wpływa stosunek użytych substratów, jednorodność mieszaniny i zastosowana metodologia produkcji. Istotne jest więc, aby przed formowaniem lub kształtowaniem uzyskać informację o nasiąkliwości i reologii materiałów.

Badania materiałów przeprowadzone w zakresie temperatury 150÷250°C pozwoliły określić charakter zmian reologicznych na podstawie wskaźnika MFR. Zmiany masowego wskaźnika szybkości płynięcia w funkcji temperatury przy obciążeniu 2,16 kg dla materiałów niesuszonych i wysuszonych bezpośrednio przed badaniem są przedstawione na rys. 4. Badane materiały wykazują zależności zbliżone do liniowych, jednakże homopolimer PBF oraz kopolimery zawierające 80% (PBF-DDFA 80) oraz 65% (PBF-DDFA 65) segmentów sztywnych wykazują stabilność termiczną w zakresie temperatury do ok. 210°C, co przejawia się niewielkim równomiernym wzrostem wskaźnika. Powyżej tej temperatury wykazują gwałtowny wzrost tych zależności w kierunku wyższych wartości. Można zaobserwować, iż liniowość otrzymanych wyników zależy od składu materiału, co świadczy o wyraźnym wpływie udziału segmentu giętkiego na zachowanie się materiału w procesie przetwórczym.

Różnicę można również zaobserwować, porównując materiały suszone (rys. 4a) i niesuszone (rys. 4b). Materiały, w których pominięto tę operację, cechują się bardziej stromymi charakterystykami wskaźnika w funkcji temperatury w porównaniu do materiałów suszonych. Może to świadczyć, że obecna w materiale wilgość oraz stosunkowo wysoka temperatura mogą inicjować procesy degradacji hydrolytycznej wiązań estrowych i skracania łańcuchów polimerowych. Porównując wskaźniki szybkości płynięcia materiałów suszonych i niesuszonych, można zauważyć, że największą różnicę wykazują kopolimery zawierające 80 oraz 65% segmentów sztywnych. Suszenie materiałów sprawiło, że wartości wskaźników w zakresie temperatury 210÷240°C maleją w przypadku kopolimeru PBF-DDFA 80 o ok. 70% i ok. 40% dla PBF-DDFA 65. Pozostałe kopolimery oraz homopolimer PBF w zakresie temperatury powyżej 200°C wykazują różnicę w wartości wskaźnika od 5 do 20%. Dodatkowo zaobserwować można, iż dodatek diolu dimeryzowanego kwasu tłuszczowego spowodował, że wraz ze wzrostem jego udziału maleje różnica między wartościami dla materiałów suszonych i niesuszonych. Wraz ze wzro-

of obtained copolymers the absorption in cold and hot water was measured. The results collected in Table 3 reveal that all investigated materials have ability to absorb water. Moreover it depends on the content of the hydrophobic flexible segment. In PBF homopolymer the highest absorbability in cold (0,5%) and hot (1%) water was observed. It is connected with the presence of hydrophilic ester groups in macromolecules. This implies that polyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid may absorb moisture also from the air. In consequence during high-temperature processing it may lead to hydrolytic degradation of polymer chains as well as lowering the mechanical strength of material, formation of streaks, blisters and causing defects in the final product

The chemical modification of polyesters with fatty acids-based segments reduces the moisture diffusion into the polymer structure. The decrease of moisture absorption along with the flexible segment content implies that the presence of fatty acid dimmer diol changes the polymer nature to more hydrophobic.

Tabela 3. Chłonność w zimnej i gorącej wodzie dla PBF i kopolimerów PBF-DDFA

Table 3. Absorption in cold and hot water for PBF and copolymers PBF-DDFA

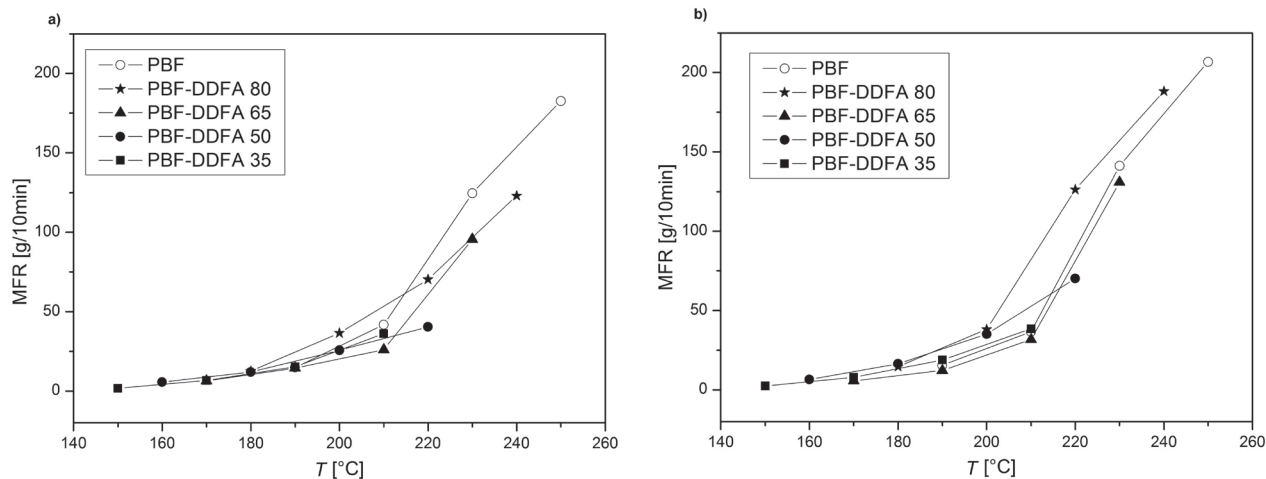
Materiał Sample	Chłonność wody Water absorption [°C]	
	zimnej cold	gorącej hot
PBF	0,50±0,02	1,02±0,02
PBF-DDFA 80	0,37±0,01	0,65±0,02
PBF-DDFA 65	0,27±0,01	0,60±0,01
PBF-DDFA 50	0,22±0,02	0,56±0,01
PBF-DDFA 35	0,15±0,01	0,51±0,02

Due to the chemical composition of materials, even small modifications in the production process may result in changing properties of the final product. It is affected by the ratio of segments, homogeneity of the reaction mixture and methodology of production that was used. It is important, therefore, to characterize the material as regards its water absorption, rheology and material behavior at different temperatures before processing.

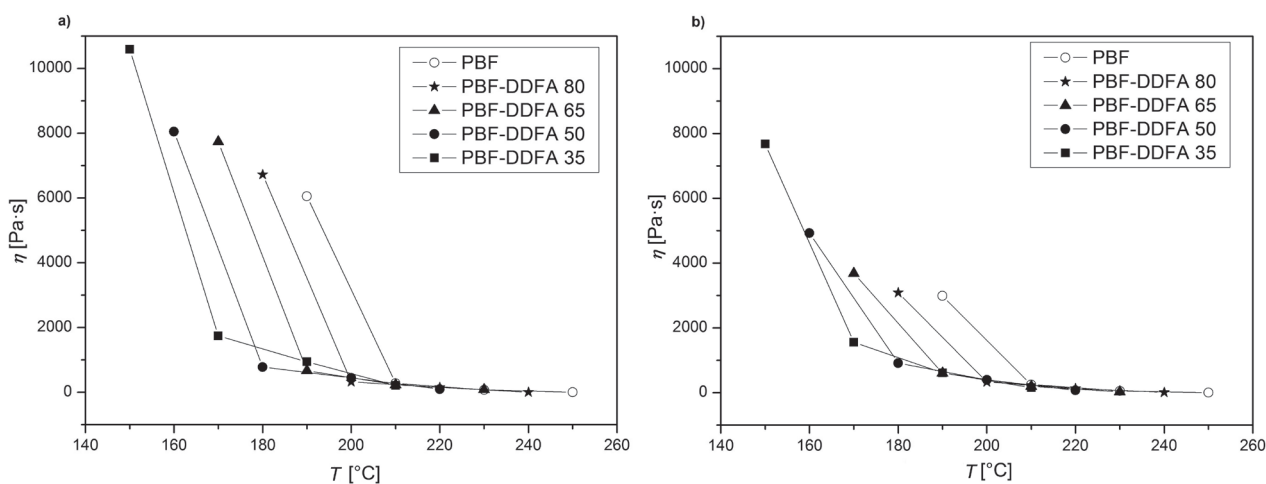
In order to determine the rheological changes of copolymers the MFR measurements in the temperature range of 150–250°C were carried out. Figure 4 shows changes in the MFR index under load of 2.16 kg for dried and non-dried materials. It was noted that presented characteristics show dependencies/relations close to linear, however the homopolymer PBF and copolyesters containing 80% and 65% of the rigid segment (PBF-DDFA 80 and PBF-DDFA 65 respectively) show the thermal stability in the temperature range up to approx.

stem udziału segmentów giętkich zmniejsza się również liczba grup estrowych wrażliwych na degradację, dlatego efekt ten jest mniejszy. Oznacza to, iż charakter hydrofobowy segmentu giętkiego zmniejsza podatność materiału na wchłanianie wilgoci z powietrza.

210°C. Above this temperature a rapid increase of MFR values was observed. Moreover an influence of the rigid to flexible segments ratio on the processing properties was noted. As the content of fatty acid dimer diol increases the more linear results were obtained which denote evident influence of flexible segment on material processability.



Rys. 4. Zależność wskaźnika MFR od temperatury dla materiałów suszonych (a) i niesuszonych (b)
Fig. 4. Correlation between the MFR and temperature for dried (a) and non-dried (b) materials



Rys. 5. Zależność lepkości od temperatury dla materiałów suszonych (a) i niesuszonych (b)
Fig. 5. Correlation between the viscosity and temperature for dried (a) and non-dried (b) materials

Analiza porównawcza przebiegów krzywych pomiaru lepkości stopionego materiału wykazały różnicę lepkości stosowanych w badaniach tworzyw polimerycznych zależną od składu materiału. Wzrost zawartości segmentu giętkiego powoduje większe zmiany lepkości w funkcji temperatury, tj. wraz ze wzrostem zawartości segmentu giętkiego wzrasta lepkość materiałów w niższej temperaturze badania. Na lepkość materiałów

Comparing the results achieved for the dried (Fig. 4a) and the non-dried (Fig. 4b) material's samples clear differences were also observed. Dried materials show more linear plots comparing to non-dried ones. It indicates that the moisture present in polymer microstructure and high temperature may initiate hydrolytic degradation processes of the ester bonds and shortening of polymer chains. The biggest differences in MFR values were

wpływa również proces suszenia. Materiały suszone (rys. 5a) cechują się o wiele wyższą lepkością w porównaniu do materiałów, w których ten proces został pominięty (rys. 5b). W zakresie niższej temperatury lepkość materiałów suszonych jest większa o ok. 100% w stosunku do materiałów niesuszonych, a wraz ze wzrostem temperatury różnica ta się zmniejsza do ok. 10–20%. Spadek lepkości wiąże się w tym przypadku ze zmniejszeniem masy cząsteczkowej na skutek degradacji. Dodatkowo, tak jak w przypadku pomiaru MFR, zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału segmentu giętkiego maleje różnica w lepkości między materiałami suszonymi i niesuszonymi. Dzieje się tak, ponieważ zwiększanie udziału hydrofobowego segmentu giętkiego ogranicza w coraz większym stopniu dyfuzję cząsteczek wody do materiału i w konsekwencji zapobiega degradacji hydrolytycznej.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że materiały oparte na kwasie 2,5-furanodikarboksylowym mogą być przetwarzane jak typowe termoplasty. Zaobserwowano wyraźny wpływ udziału segmentu giętkiego na właściwości przetwórcze otrzymanych materiałów. Po przeanalizowaniu danych stwierdzono, iż dodatek DDFA pozwala na przetwarzanie kopolimerów w niższej temperaturze niż temperatura przetwarzania homopolimeru. Dodatkowo wprowadzenie diolu dimeryzowanych kwasów tłuszczowych zwiększyło stabilność termooksydacyjną kopolimerów. Masowy wskaźnik szybkości płynięcia materiałów polimerowych może być dobrym sposobem oceny efektywności procesu suszenia podczas przetwórstwa. Można również oszacować podatność na degradację hydrolytyczną materiałów, która jest związana z obecnością wrażliwych na wilgoć grup estrowych. Badania potwierdziły, że otrzymane materiały mają zdolność chłonięcia wody. Jednakże podatność materiałów na wilgoć maleje wraz ze wzrostem udziału segmentów giętkich. Materiały suszone wykazują bardziej strome zależności wskaźnika w funkcji temperatury w porównaniu do materiałów, w których pominięto proces suszenia. Może to świadczyć, że obecna w materiale wilgoć oraz stosunkowo wysoka temperatura mogą inicjować procesy degradacji hydrolytycznej wiązań estrowych i skracanie łańcuchów polimerowych. Wprowadzenie do materiału hydrofobowego dimeryzowanego kwasu tłuszczowego spowodowało zmniejszenie nasiąkliwości materiałów. Świadczy to o tym, że dodatek DDFA ogranicza dyfuzję wilgoci w głąb materiału. Dodatkowo, wraz ze wzrostem zawartości segmentu giętkiego obniża się wartość wskaźnika szybkości płynięcia oraz maleje różnica tej wielkości między materiałami poddanymi operacji suszenia i niesuszonymi. Podobną zależność wykazał pomiar

observed in temperature 210–240°C. Dried copolymers containing 80 and 65% of the rigid segment showed of approx. 70% lower values for PBF-DDFA 80 and 40% for PBF-DDFA 65. Above 200°C the other copolymers and the PBF homopolymer showed a difference in the index value in the range of 5–20%. Additionally it was noted that the differences between the values for dried and non-dried materials decreases as the content of fatty acid dimer diol increases. Along with the increase of flexible segment content, the concentration of ester groups which are sensitive to hydrolytic degradation is decreasing. This implies that hydrophobic properties of flexible segment can reduce copolymers moisture sensitivity.

Presented results confirmed that the differences in viscosity depend on the material composition. As the content of flexible segment increases, increasing of the viscosity in lower temperatures was observed. The drying process also affects the viscosity of the materials. Comparing the dried (Fig. 5a) and the non-dried materials (Fig. 5b) the difference in viscosity was observed. The former shows higher viscosity comparing to the latter. In lower temperatures the viscosity of dried materials was 100% higher than non-dried ones. As the temperature rises the difference between them reduces to 10–20%. It is related to the reduction of molecular weight due to degradation reactions. In addition as the content of fatty acid dimer diol increases the gap in viscosity values between dried and non-dried copolymers decreases. It happens because increasing the ratio of hydrophobic flexible segment limits the diffusion of water molecules into the material microstructure and prevents the hydrolytic degradation.

Conclusions

The research results showed that the obtained materials based on 2,5-furandicarboxylic acid can be processed as typical thermoplastics.

Evident influence of the flexible segment incorporation on materials processability was observed. The addition of DDFA allows to process copolymers in lower temperatures than PBF homopolymer. Moreover the presence of fatty acid dimer diol increased the thermo-oxidative stability of copolymers. Additionally it was found that the mass flow index can be a good way to evaluate the effectiveness of the drying process before processing. It also enables to estimate the materials' susceptibility to hydrolytic degradation, which is associated with the presence of moisture-sensitive ester groups. It was noted that materials reveal the ability to absorb moisture which, however, decreases as the content of flexible segment increases. It was noted that presented characteristics for dried materials show more steep relations compared to non-dried ones. It may indicate that moisture presence and high temperature may initiate the process of hydrolytic degradation of ester bonds and shortening of polymer chains. Addition of

lepkości materiałów w funkcji temperatury. Wraz ze wzrostem udziału DDFA zaobserwowano spadek lepkości materiałów oraz zmniejszenie różnic między materiałami suszonymi i niesuszonymi.

Prezentowane badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr 2017/01/X/ST8/00031 (MINIATURA 1). I. Kowalczyk pragnie również podziękować Zachodniopomorskiemu Uniwersytetowi Technologicznemu w Szczecinie za wsparcie finansowe w ramach programu Młoda Kadra.

hydrophobic fatty acid dimer diol resulted in lowering of water absorption. It denotes that DDFA limited the diffusion of moisture into the material. Moreover the decreasing of melt flow index as the content of DDFA increase was observed. It was also noted that with the increasing of the fatty acid dimmer diol content the reduce in differences between dried and non-dried materials was observed. Similar dependance in viscosity measurements was observed. As the content of DDFA increases the decrease of viscosity and reducing in differences between dried and non-dried materials' behaviour were observed.

The studies were financed by National Science Centre, Poland within the project no. 2017/01/X/ST8/00031 (MINIATURA 1). Miss Kowalczyk also would like to thank for financial support from West Pomeranian University of Technology (Dean's grant for young scientists).

Bibliografia/Literature

1. Roslaniec Z., *Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers*. VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Weinheim 2005.
2. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, ed. T.E. Long, J. Scheirs, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 2004.
3. Kowalczyk I., Kwiatkowska M., Roslaniec Z., *Elastomery*, 2016, **20**, 4, 40–47.
4. Kwiatkowska M., Kowalczyk I., Kwiatkowski K., Szymczyk A., Jędrzejewski R., *Polym.*, 2017, **130**, Supplement C, 26–38.
5. Kwiatkowska M., Kowalczyk I., Kwiatkowski K., Szymczyk A., Roslaniec Z., *Polym.*, 2016, **99**, 503–512.
6. Storz H., Vorlop K.D., *Appl. Agric. Forestry Res.*, 2013, **63**, 4, 321–332.
7. Sousa A.F., Vilela C., Fonseca A.C., Matos M., Freire C.S.R., Gruter G.J.M., Coelho J.F.J., Silvestre A.J.D., *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 33, 5961–5983.
8. Papageorgiou G.Z., Papageorgiou D.G., Terzopoulou Z., Bikiaris D.N., *Eur. Polym. J.*, 2016, **83**, 202–229.
9. de Jong E., Dam M.A., Sipos L., Gruter G.J.M., “Furandicarboxylic Acid (FDCA), A Versatile Building Block for a Very Interesting Class of Polyesters” in *Biobased Monomers, Polymers, and Materials*, ed. P.B. Smith and R.A. Gross, American Chemical Society, Washington DC 2012, 1–13.
10. Terzopoulou Z., Karakatsianopoulou E., Kasmi N., Majdoub M., Papageorgiou G.Z., Bikiaris D.N.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2017, **126**, Supplement C, 357–370.
11. Konstantopoulou M., Terzopoulou Z., Nerantzaki M., Tsagkalias J., Achilias D.S., Bikiaris D.N., Exarhopoulos S., Papageorgiou D.G., Papageorgiou G.Z., *Eur. Polym. J.*, 2017, **89**, Supplement C, 349–366.
12. Tsanaktis V., Vouvoudi E., Papageorgiou G.Z., Papageorgiou D.G., Chrissafis K., Bikiaris D.N., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2015, **112**, 369–378.
13. Papageorgiou G.Z., Papageorgiou D.G., Tsanaktis V., Bikiaris D.N., *Polymer*, 2015, **62**, 28–38.
14. Papageorgiou G.Z., Tsanaktis V., Papageorgiou D.G., Exarhopoulos S., Papageorgiou M., Bikiaris D.N.: *Polym.*, 2014, **55**(16), 3846–3858.
15. *Handbook of Thermoplastic Polyesters*, ed. S. Fakirov, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2005.
16. Kwiatkowska M., Kowalczyk I., Kwiatkowski K., *Inż. Mater.* 2015, **36**, 548–551.
17. Kwiatkowski K., Kwiatkowska M., *Inż. Mater.* 2012, **33**, 479–500.
18. Garbacz T., Sikora J.W., *Przetwórstwo tworzyw polimerowych Cz. 1*. 2012, Politechnika Lubelska, Lublin 2012.