

УДК 541.64 : 547(538.141 + 315.2)

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ
ПОЛИБУТАДИЕНА С ПОЛИСТИРОЛОМ

*В. Н. Оськин, Ю. Г. Яновский, А. Я. Малкин,
В. Н. Кулезнев, В. С. Алътзицер, И. А. Туторский*

В последнее время в отечественной и зарубежной литературе все большее внимание уделяется свойствам блок-сополимеров — термоэластопластов, полученных полимеризацией в растворе в присутствии лигид-органических соединений [1].

Эти сополимеры рассматриваются как перспективные, призванные в дальнейшем заменить некоторые каучуки общего назначения.

Из наиболее ценных свойств блок-сополимеров отмечены узкое молекулярно-весовое распределение и в связи с этим улучшенные физико-механические свойства: низкая усадка, высокая износостойкость и морозостойкость. Термоэластопласти проявляют эластические свойства до температуры -60° .

При температурах переработки ($100-200^{\circ}$) эти материалы обладают свойствами обычных термопластиков (имеют близкие значения индекса расплава), а при нормальной и низкой температуре блок-сополимеры по свойствам равнозначны резинам. Кроме того, для их применения нет необходимости в образовании химических поперечных связей, т. е. не требуется реакция вулканизации или отверждения, так как они по своей природе обладают довольно прочной структурной сеткой, образованной физическими узлами.

Сведения о структуре и механических свойствах этих материалов, а также о границах областей перехода из стеклообразного в высокоэластическое и вязкотекущее состояния необходимы для создания эффективных методов получения изделий из них.

Большое место в исследованиях подобного рода занимают динамические методы, особенно при низких частотах, поскольку именно они позволяют наиболее четко фиксировать релаксационные переходы в полимерах.

В данной работе исследовали блок-сополимеры типа СБС (полистирол (ПС) — полибутадиен (ПБ) — ПС), структурные характеристики которых представлены в таблице.

Структурные характеристики блок-сополимеров

Образец СБС	Содержа- ние стирола, вес. %	Микроструктура ПБ-блока			$\bar{M}_w \cdot 10^{-5}^*$		
		чис- 1,4-	транс- 1,4-	1,2-	ПБ-блока	ПС-блоков	всей макромо- лекулы
1	28	42	46,0	12,0	0,693	0,207	0,90
2	31	38	46,0	16,0	1,576	0,584	2,16
3	46	37	45,5	17,5	0,956	0,694	1,65
4	53	37	45,0	18,0	1,19	1,14	2,33
5	75	35	45,6	19,4	0,65	1,95	2,60

* Молекулярный вес определяли методом светорассеяния [2].

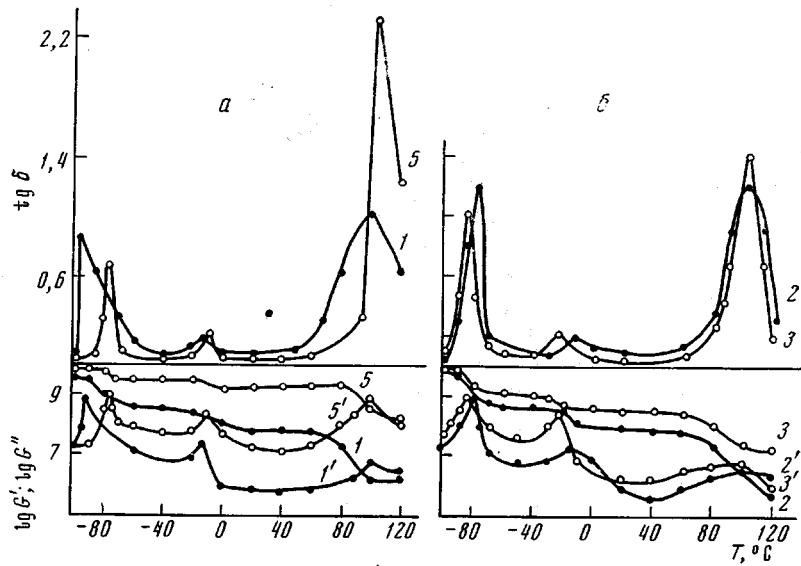


Рис. 1. Зависимость $\text{tg } \delta$ (1—3, 5), G' (1—3, 5) и G'' (1'—3', 5') от температуры для образцов 1, 5 (а) и 2, 3 (б)

Динамические измерения всех образцов проводили на торсионном маятнике ТМ-1 при частоте 1 гц в диапазоне температур от -100 до 120° . При этом измеряли динамические модули упругости при сдвиге G' и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$. Кроме того, рассчитывали модуль потерь G'' , используя соотношение $\text{tg } \delta = G''/G'$.

На рис. 1 представлены результаты измерений динамических характеристик образцов 1 и 5 (а) и 2 и 3 (б). При сопоставлении экспериментальных данных учитывалось, что образцы 1 и 5 имеют близкие значения средневесового молекулярного веса M_w ПБ-блока, а 2 и 3 — близкие значения M_w ПС-блоков. Для всех исследованных образцов характерно наличие двух максимумов потерь, соответствующих температурам стеклования ПБ (-78 — -96°) и ПС (100 — 105°) блоков (рис. 1).

Рассмотрение экспериментальных данных позволяет отметить два существенно интересных явления: во-первых, изменение высоты и ширины максимума потерь, связанного со стеклованием блоков ПС в зависимости от их молекулярного веса, и во-вторых, появление промежуточного максимума потерь между областями релаксационных переходов ПС- и ПБ-блоков.

Максимумы потерь, отвечающие основному релаксационному переходу в блоках ПС, уменьшаются по высоте и становятся более широкими по мере уменьшения молекулярного веса (рис. 2). Близкие данные, касающиеся других полимеров, приводились в работе [3]. Это может быть связано как с увеличением собственного молекулярного веса блоков, так и с размером частиц (доменов) дисперсной фазы ПС в среде ПБ. Чем меньше размер доменов ПС, химически соединенных с ПБ, тем больше

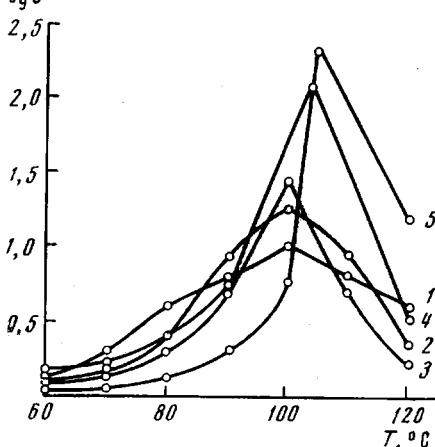


Рис. 2. Зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для образцов 1—5 (цифры у кривых)

удельная поверхность частиц, т. е. поверхность контакта ПС и ПБ. Это также может привести к расширению максимума потерь.

Появление промежуточного максимума потерь в области температур $-15 - 25^\circ$ для блок-сополимеров типа СБС представляет собой новый экспериментальный факт. Ранее имелись лишь указания на появление промежуточных пиков на дифференциальных термограммах в пленках блок-сополимера, полученных из раствора [4]. Важно заметить, что положение максимума не зависит от соотношения компонентов. По-видимому,

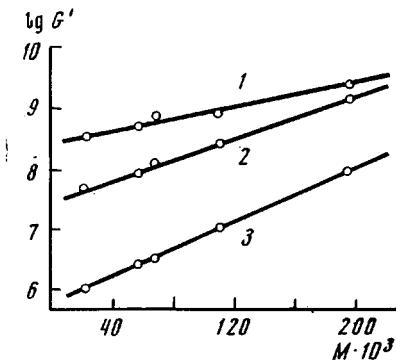


Рис. 3

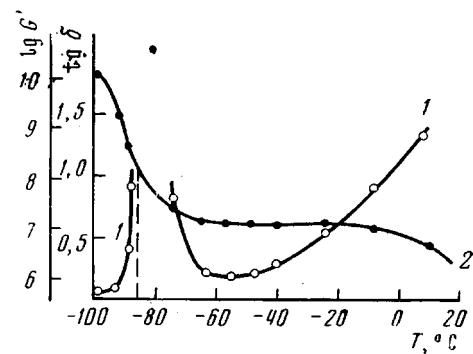


Рис. 4

Рис. 3. Влияние молекулярного веса ПС-блоков на G' при -40 (1), 20 (2), и 120° (3)

Рис. 4. Изменение динамических характеристик $\text{tg } \delta$ (1) и G' (2) с температурой для монодисперсного ПБ

это исключает объяснение появления промежуточного максимума потерь как связанного со стеклованием фазы статистического сополимера в блок-сополимерах. Возникновение максимума можно объяснить, исходя из представления о сегментальной растворимости полимеров на границе их раздела в смеси, в результате чего на границе раздела может возникнуть значительный по величине переходный слой [5].

Также можно объяснить описанное выше расширение максимума потерь, соответствующего основному релаксационному переходу (рис. 2). Отметим, что расширение максимума потерь наблюдалось ранее в смесях полимеров при измерении механических [6] и диэлектрических [7] потерь.

В диапазоне температур между температурами стеклования ПБ- и ПГ-блоков наблюдается четко выраженное плато высокоэластичности. Модуль упругости в этом диапазоне практически не меняется с температурой за исключением области $-15 - 25^\circ$, где он незначительно падает. Однако высота плато высокоэластичности зависит от молекулярного веса ПС-блоков, увеличение которого подобно возрастанию концентрации твердого наполнителя приводит к повышению жесткости системы, что видно из рис. 3, где для температур -40 и 20° представлены значения G' в области плато в зависимости от молекулярного веса ПС-блоков исследованных образцов. Там же представлена аналогичная зависимость, относящаяся к температуре, лежащей выше температуры стеклования ПС-блоков.

Абсолютные значения модуля упругости у образцов блок-сополимеров в области высокоэластического состояния значительно выше, чем гомополимеров ПБ. Это видно из сопоставления кривых зависимости $G' = f(t)$ для монодисперсного ПБ с $\bar{M}_w = 1,5 \cdot 10^5$ (рис. 4) и блок-сополимера, образец 2 (рис. 1, б). Микроструктура ПБ-блоков этих образцов близка.

Выводы

1. Изучено изменение динамического модуля и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ ряда образцов блок-сополимеров бутадиена со стиролом строения полистирол (ПС) — полибутиддиен — ПС в широком интервале температур при частоте 1 гц.

2. С понижением молекулярного веса ПС-блоков максимум потерь, связанный с основным релаксационным переходом, распространяется на более широкую область температур, и максимальное значение $\tan \delta$ снижается.

3. Обнаружено существование в блок-сополимерах промежуточного максимума потерь при -15 — -25° ; положение которого по оси температур не зависит от состава блок-сополимера. Высказано предположение, что наличие промежуточного максимума связано с существованием на границе раздела фаз переходного слоя, обусловленного сегментальной растворимостью полимеров.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
16 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Rubber, 1965, N 11, 147.
2. A. L. Изюмников, С. А. Аваков, В. Н. Оськин, И. А. Туторский, Высокомолек. соед., Б13, 740, 1971.
3. Р. Ф. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, изд-во «Мир», 1968.
4. L. Marker, Polymer Preprints, 10, 524, 1969.
5. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 29, 170, 1967; В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 30, 255, 1968.
6. А. Б. Айзиков, Диссертация, 1970.
7. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., 30, 44, 1968.

TEMPERATURE TRANSITIONS IN BLOCK COPOLYMERS OF POLYBUTADIENE WITH POLYSTYRENE

*V. N. Os'kin, Yu. G. Yanovskii, A. Ya. Malkin,
V. N. Kuleznev, V. S. Al'tzitser, I. A. Tutorskii*

Summary

The dynamic and visco-elastic characteristics of block copolymers of butadiene with styrene have been studied in a wide temperature range. It has been shown that there exist two relaxation regions associated with glass-transition of polystyrene and polybutadiene blocks. At the interface between two phases in block copolymers a transition layer can exist, associated with segmental solubility of polymers.