ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVI 1974 № 6

УДК 541.64 : 539(3+107)

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

Н. С. Суркова, Г. Т. Ткаченко, Е. А. Сидорович, Г. М. Толстопятов, А. И. Марей, Е. В. Кувшинский

Динамическим механическим и электронно-микроскопическим методами исследовали бутадиенстирольные термоэластопласты различного строения. Установлено влияние числа блоков в полимерной цепи при фиксированном составе и молекулярном весе на свойства бутадиенстирольных блок-сополимеров. Произведена оценка минимальных размеров блоков, при которых блок-сополимер ведет себя как статистический сополимер. На трехблочных сополимерах с содержанием стирола 40 вес.% показано, что с увеличением молекулярного веса от $7 \cdot 10^4$ до $65 \cdot 10^4$ модуль упругости и модуль потерь уменьшаются, прочность на разрыв проходит через экстремум. Методом электронной микроскопии установлено, что в блок-сополимерах с молекулярным весом, изменяющимся от $7 \cdot 10^4$ до $17 \cdot 10^4$, формируются слоистые структуры. Увеличение молекулярного веса до $65 \cdot 10^4$ приводит к изменению характера надмолекулярных структур – переходу от слоистых структур к глобулярным. Способ приготовления образцов (из расплава и из раствора) значительно сказывается на механических свойствах и морфологии высокомолекулярных блок-сополимеров.

Бутадиенстирольные блок-сополимеры, являющиеся типичными представителями термоэластопластов, характеризуются сегрегационной двухфазной структурой [1—11]. Методами электронной микроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей установлена высокая степень регулярности их структуры [9—11]. Специфику строения этих полимеров отражает их необычное физико-механическое поведение.

Для того, чтобы изменять свойства таких полимеров в нужном направлении, требуется знать, как влияет на их физико-механическое поведение состав, количество блоков, молекулярный вес, условия получения образцов и какие при этом происходят структурные изменения.

В связи с вышеизложенным представлялось интересным исследовать в широком температурном интервале динамические механические свойства бутадиенстирольных термоэластопластов различного строения, а также провести совместное электронно-микроскопическое и физико-механическое исследования.

Образцы и методы исследования

Блок-сополимеры синтезировали полимеризацией смеси мономеров в растворе толуола в присутствии дилитийорганического катализатора. Изменяя содержание мономеров при постоянной дозировке катализатора, варьировали состав блок-сополимера, сохраняя постоянным молекулярный вес. Путем изменения дозировки катализатора при постоянном содержании мономеров получали полимеры с различным

молекулярным весом при фиксированном составе. Многоблочные сополимеры с чередующимися блоками синтезировали при многократном добавлении смеси мономеров.

После окончания полимеризации реакционную смесь дезактивировали этиловым спиртом. Полимер осаждали смесью осадителей спирт – ацетон и высушивали в вакууме до полного удаления летучих примесей. Микроструктуру полибутадиеновой части сополимеров определяли спектроскопическим методом: *цис*-1,4-звеньев – 43–45%, *транс*-1,4 – 45%, 1,2-звеньев – 10–12%. Характеристики образцов приведены в таблице.

Образцы в виде пластин толщиной 1 *мм* готовили прессованием при 150° в течение 30 мин., образцы в виде пленок получали испарением 2%-ных растворов блок-сополимеров в толуоле.

Динамические механические свойства изучали на приборе маятникового типа [12] в условиях ударного растяжения в интервале температур −100–120°. Для этого предварительно охлажденный до −100° образец нагревали со скоростью 2 *град/мин.*

Характеристика образцов СБС

Образец, №	Количество блоков	Содержание стирола, вес.%	$M \cdot 10^{-4}$ (общий)	$M \cdot 10^{-4}$		Образец, №	Количество блоков	Содержание стирола, вес.%	$M \cdot 10^{-4}$ (общий)	$M \cdot 10^{-4}$	
				$M_с$	$M_б$					$M_с$	$M_б$
1	3	40	7,0	1,40	4,20	8	3	50	15,0	3,75	7,50
2	3	40	11,5	2,30	6,90	9	3	40	8,0	1,60	4,80
3	3	40	17,0	3,40	10,20	10	7	40	8,0	0,80	1,60
4	3	40	32,0	7,00	18,00	11	11	40	8,0	0,53	0,96
5	3	40	65,0	13,00	39,00	12	19	40	8,0	0,32	0,53
6	3	30	15,0	2,25	10,50	13	39	40	8,0	0,16	0,25
7	3	40	15,0	3,00	9,00						

По амплитудам отклонения маятника до и после удара рассчитывали тангенс угла механических потерь tg δ. Динамический модуль упругости E определяли по величине максимальной деформации, измеряемой с помощью индуктивного датчика.

Морфологические исследования ультратонких срезов толщиной ~800 Å проводили с помощью электронного микроскопа УЕМ-6 [13]. Перед получением срезов образцы контрастировали четырехокисью осмия по методике, разработанной Като [14]. С целью облегчения проникновения четырехокиси осмия (в дополнение к методике Като) образцы в течение нескольких часов выдерживали в ацетоне (для набухания). С поверхности пленок, полученных из растворов, в ряде случаев снимали одноступенчатые хромово-угольные реплики.

Результаты и их обсуждение

Для прессованных пластин образцов СБС 6–8 (рис. 1) характерно наличие двух переходов, один из которых соответствует стеклованию полибутадиеновых доменов, другой – полистирольных. Областям стеклования – размягчения отвечают участки резкого изменения модуля упругости E, модуля потерь E'' и максимумы на температурной зависимости тангенса угла механических потерь tg δ. Увеличение содержания стирола в сополимере, соответствующее росту молекулярного веса стирольного блока от $M_с$=22 500 до 37 500 и падению молекулярного веса бутадиенового блока от $M_б$=105 000 до 75 000 (таблица), приводит к возрастанию почти на порядок модуля упругости (рис. 1, *а*) и модуля потерь (рис. 1, *б*), удвоению tg $\delta_{макс}$ высокотемпературного («полистирольного») и к уменьшению в четыре раза tg $\delta_{макс}$ низкотемпературного («полибутадиенового») переходов (рис. 1, *в*). Температурное положение областей стеклования остается практически неизменным. Существование двух переходов на температурных зависимостях динамических механических характеристик обязано двухфазной структуре сополимеров. Между областями стеклования полистирольных и полибутадиеновых сегрегатов расположена область, в пределах которой сополимеры ведут себя подобно вулканизатам.

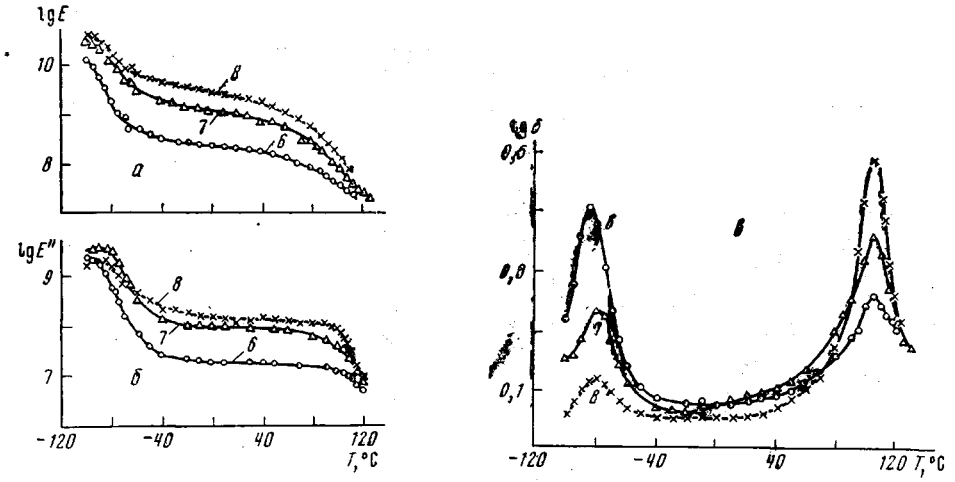

Рис. 1. Зависимость модуля упругости E (*а*), модуля потерь E'' (*б*) и $\operatorname{tg}\delta$ (*в*) от температуры для образцов 6–8. Здесь и на рис. 4, 7, 10 цифры у кривых – номера образцов в таблице

Из рис. 2 видно, что блок-сополимеры в невулканизованном состоянии обладают достаточно высокими механическими показателями. Увеличение содержания стирола в сополимере приводит к росту прочности на разрыв σ_p и к падению относительного удлинения при разрыве ε.

Своеобразие сегрегационной структуры бутадиенстирольных блок-сополимеров проявилось при изучении влияния предварительного растяжения на динамические механические свойства*. С увеличением степени предварительного растяжения $\operatorname{tg}\delta$ в области низкотемпературного перехода и между двумя переходами увеличивается, в то время как $\operatorname{tg}\delta_{макс}$ высокотемпературного перехода и динамический модуль уменьшаются (рис. 3). Полученные данные можно объяснить тем, что с увеличением степени растяжения λ уменьшается общая доля стирольных блоков, связанных в домены, придающие полимеру жесткость. Некоторые из доменов, вероятно, разрушаются, вследствие чего в блок-сополимере ухудшается сегрегационное разделение фаз. В случае же вулканизатов (полимеров с пространственной сеткой, образованной химическими сшивками) обычно наблюдается понижение потерь и повышение модуля с увеличением λ.

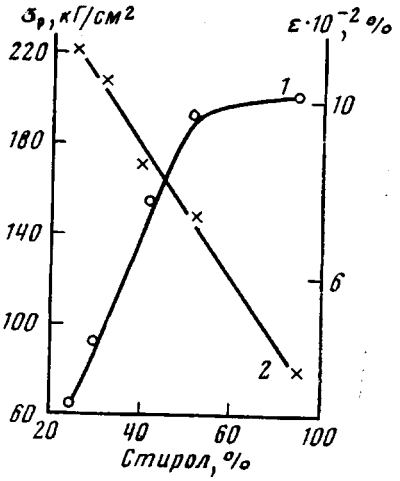

Рис. 2. Зависимость разрывной прочности σ_p (*1*) и относительного удлинения при разрыве ε (*2*) от содержания стирола в СБС с $M=15\cdot10^4$, 23°, скорость растяжения 500 *мм/мин*

Представляло интерес проследить влияние величины блоков на механические свойства блок-сополимеров и определить размеры блоков, при которых они начинают вести себя подобно статистическим сополимером. С этой целью исследовали динамические механические свойства блок-сополимеров (прессованные пластины) с разным числом блоков в полимерной цепи. Концевые блоки во всех случаях были

* Образец в виде полоски размером 50×10×1 *мм*, вырубленный из отпрессованной пластины блок-сополимера образца 8, нагревали до 80°, растягивали, затем охлаждали, после чего производили измерения динамических механических параметров при постепенно повышающейся температуре.

стирольными, а число блоков n составляло 3, 7, 11, 39, т. е. исследовали многоблочники типа СБС, СБСБСБС и т. д.; размеры блоков менялись в пределах M_c=16 000–1600, $M_б$ – 48 000–2530 (таблица). Из рис. 4 видно, что увеличение числа блоков (т. е. уменьшение их размеров) приводит к падению E и E'', а также к сближению низко- и высокотемпературного переходов. При этом $\operatorname{tg}\delta_{макс}$ первого перехода растет, а второго – понижается. Наиболее жесткими оказываются трехблочники. $\sigma_р$ и ε падают с увеличением n (рис. 5). Наиболее резкое изменение механических свойств блок-сополимеров наблюдается при уменьшении размеров блоков ниже $M\sim$10 000–20 000.

Изменение механических свойств при уменьшении размеров блоков, вероятнее всего, связано с нарушением упорядоченного сегрегационного

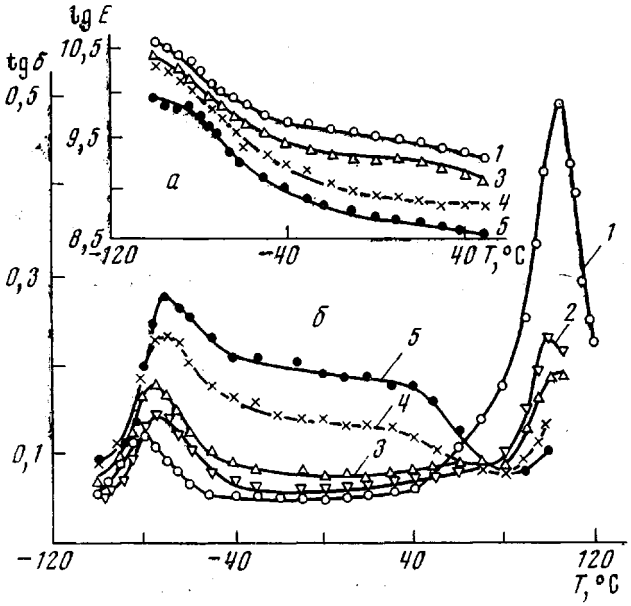

Рис. 3. Зависимость $\lg E$ (*а*) и $\operatorname{tg}\delta$ (*б*) от температуры для образца 8 при степени предварительного растяжения λ=1 (*1*); 1,42 (*2*); 1,82 (*3*); 2,4 (*4*) и 4 (*5*)

строения сополимеров. Возможно, оно частично обусловлено повышением содержания в полимерной цепи переходных областей, т. е. молекулярных участков со статистическим распределением бутадиеновых и стирольных звеньев.

Увеличение количества блоков в цепи, т. е. уменьшение их размеров, очевидно, должно привести к сближению переходов и, в конечном счете, к их слиянию на переход, характерный для статистического сополимера.

Экстраполяция температур, фиксирующих положение $\operatorname{tg}\delta_{макс}$ в сторону возрастания n (рис. 6), показывает, что блок-сополимер ведет себя подобно статистическому сополимеру при $n\sim$80 (т. е. при степенях полимеризации стирольного блока $\sim$7, полибутадиенового $\sim$20), при температуре $T_{1,2}°\simeq -20°$, что находится в соответствии с данными для статистических сополимеров с содержанием стирола 40%.

На температурных зависимостях E и E'' в области каждого из переходов наблюдаются перегибы (рис. 7, *а*, *б*). На кривых модуля потерь (рис. 7, *б*) ниже –80° намечается максимум. Видна тенденция к понижению температуры высокотемпературного перехода при уменьшении молекулярного веса блок-сополимеров как на кривых для E, так и E''. В области температур, лежащей между двумя переходами, оба модуля падают с увеличением молекулярного веса. Температурные зависимости $\operatorname{tg}\delta$ ха-

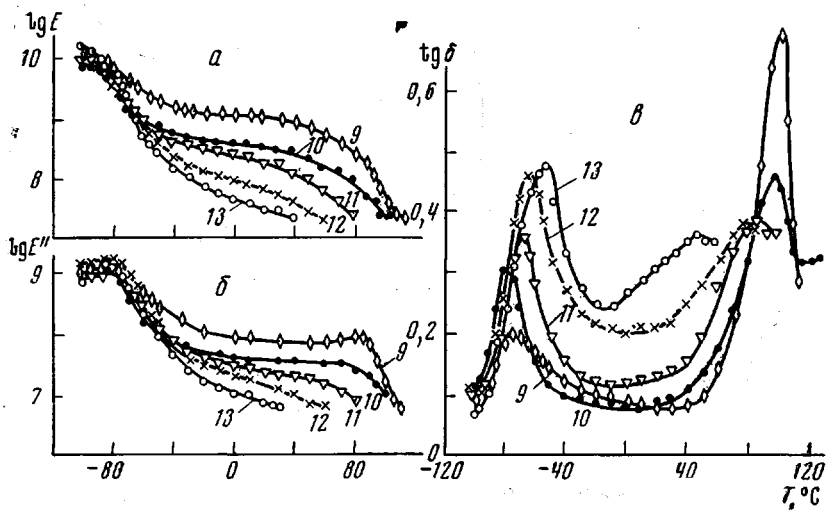

Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg E$ (*а*); $\lg E''$ (*б*) и $\operatorname{tg}\delta$ (*в*) от температуры для образцов 9–13

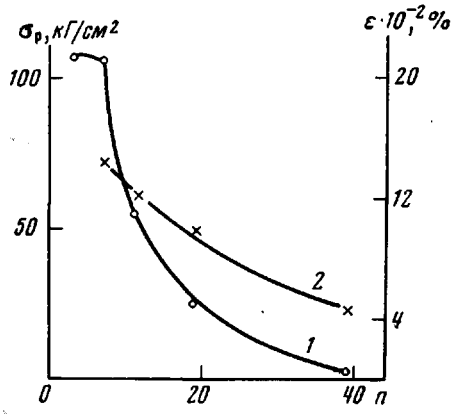

Рис. 5

Рис. 5. Зависимость σ_p (*1*) и ε (*2*) от числа блоков n в полимерной цепи СБС с $M=8\cdot10^4$

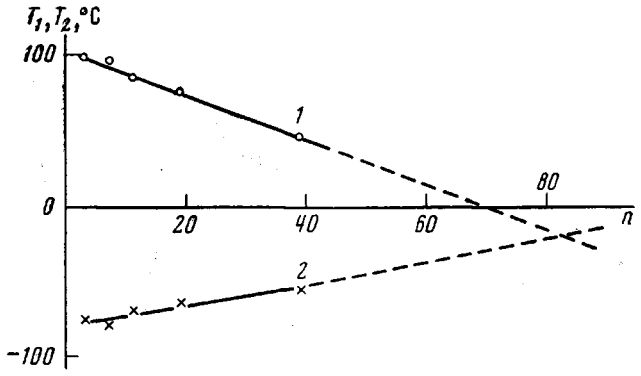

Рис. 6. Зависимость температуры высокотемпературного (*1*) и низкотемпературного (*2*) переходов от числа блоков в полимерной цепи ($M=8\cdot10^4$, 40% стирола)

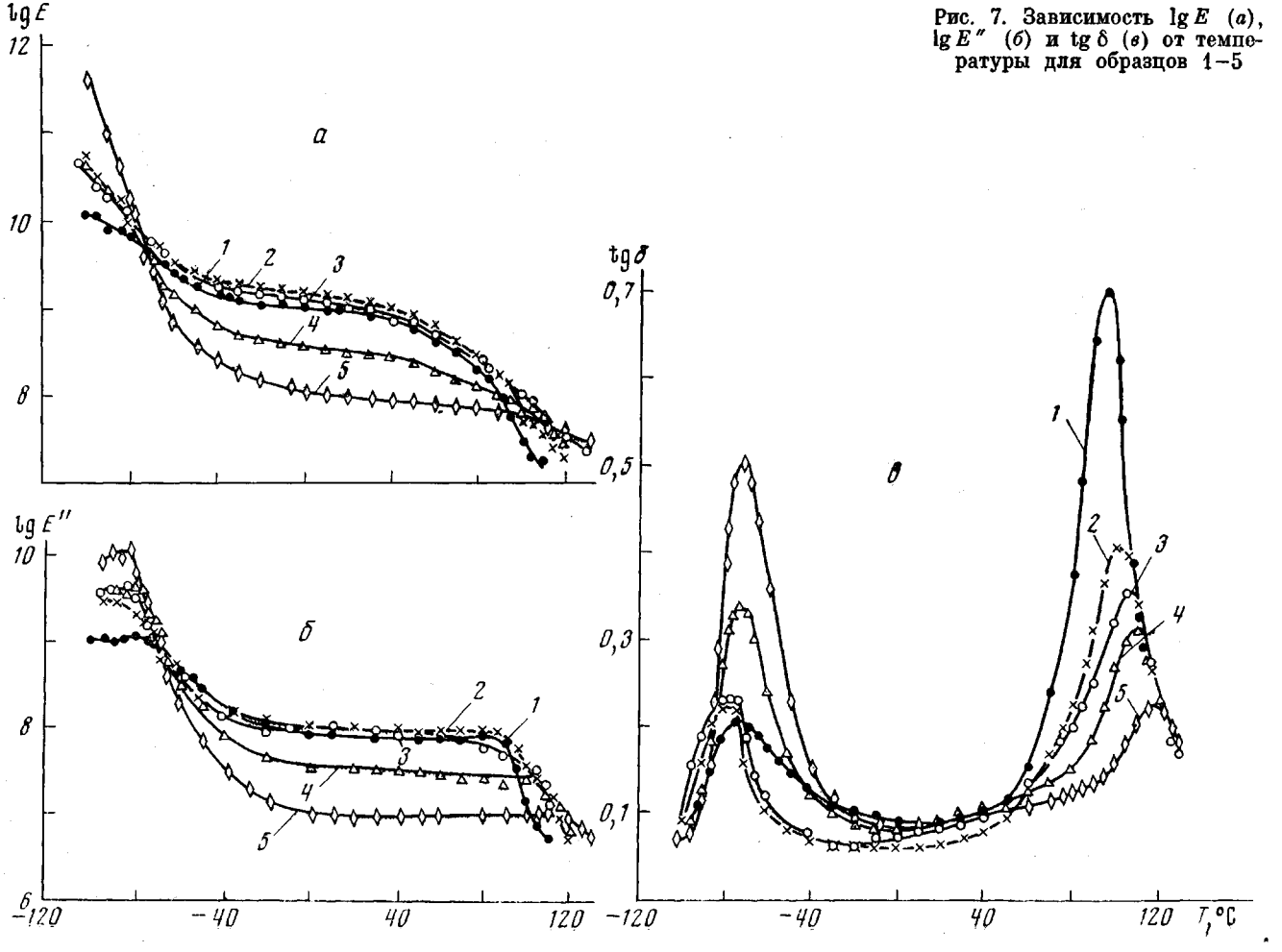

Рис. 7. Зависимость $\lg E$ (*а*), $\lg E''$ (*б*) и $\operatorname{tg}\delta$ (*в*) от температуры для образцов 1–5

рактеризуются двумя максимумами (рис. 7, *в*). Увеличение молекулярного веса приводит к возрастанию величины низкотемпературного $(\mathrm{tg}\,\delta_{\text{макс}})_1$ и к падению высокотемпературного $(\mathrm{tg}\,\delta_{\text{макс}})_2$. Положение последнего смещается в сторону высоких температур.

$\sigma_р$ с изменением молекулярного веса носит экстремальный характер: ε неуклонно падает (рис. 8). Максимальные $\sigma_р$ получены для образцов с $M=15\cdot10^4-17\cdot10^4$. Как увеличение, так и уменьшение молекулярного веса приводит к резкому падению $\sigma_р$. Для сравнения укажем, что для гомополимеров и статистических сополимеров $\sigma_р$ обычно возрастает с увеличением молекулярного веса (равно как и динамический модуль).

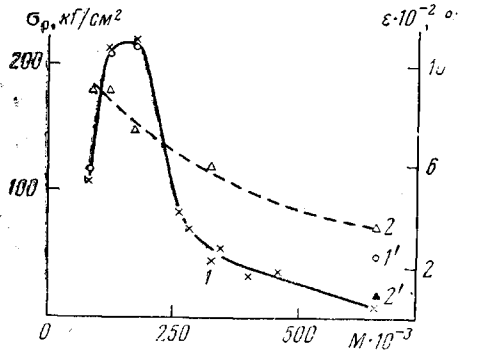

Рис. 8. Зависимость $\sigma_р$ (*1*, *1'*) и ε (*2*, *2'*) от M при 23° и скорости растяжения 500 *мм/мин*; *1*, *2* – прессование, *1'*, *2'* – из раствора

Результаты электронно-микроскопических исследований ультратонких срезов тех же образцов блок-сополимеров представлены на рис. 9, *а—д*. Темные области на микрофотографиях соответствуют полибутадиеновым сегрегатам (OsO_4 взаимодействует с двойными связями полибутадиеновых блоков). Можно видеть, что для образцов 1—3 с молекулярными весами $7\cdot10^4-17\cdot10^4$ характерна слоистая структура. С увеличением молекулярного веса ширина слоев возрастает *, что сопровождается ростом $\sigma_р$ (рис. 8). Дальнейшее увеличение молекулярного веса приводит к значительному изменению характера структурообразования. Так, в образцах 4 с $M=32\cdot10^4$ наблюдается заметное нарушение слоистой структуры – границы и формы узоров нечетки, полибутадиеновые блоки местами выделены в отдельные глобулы (рис. 9, *г*). Увеличение M до $65\cdot10^4$ (образец 5) приводит к вырождению слоев, состоящих из бутадиеновых блоков, и замене их на глобулы (рис. 9, *д*). Это изменение морфологии блок-сополимеров соответствует резкому снижению $\sigma_р$.

Сегрегация блоков, казалось бы, должна быть более полной и совершенной у образцов, полученных испарением растворов, в связи с чем было проведено исследование механических свойств и морфологии таких образцов.

Из рис. 10 видно, что способ приготовления образцов сказывается только на свойствах высокомолекулярного блок-сополимера. У образцов 5, полученных из 2%-ного раствора толуола, по сравнению с теми же отпрессованными образцами динамический E и E'' выше; $(\mathrm{tg}\,\delta_{\text{макс}})_1$ меньше, а $(\mathrm{tg}\,\delta_{\text{макс}})_2$ больше (рис. 10, *в*), прочность на разрыв повышена (рис. 8).

Результаты электронно-микроскопического исследования, представленные на рис. 9, *е—и*, показывают, что способ приготовления образцов 1—3 не влияет на надмолекулярную структуру. Можно утверждать, что фазовое разделение как отлитых из раствора образцов, так и отпрессованных близко. Лишь для блок-сополимеров высокого молекулярного веса (образец 5) способ приготовления имеет существенное значение. Из рис. 9, *и* видно, что в пленках, полученных из раствора, образуются полибутадиеновые глобулы в ~10 раз большего размера, чем в отпрессованных образцах. Эти данные свидетельствуют о том, что условия фазового разделения в растворе для высокомолекулярных блок-сополимеров более благоприятны, чем в расплаве.

* Это заключение было сделано в результате изучения большого числа срезов.

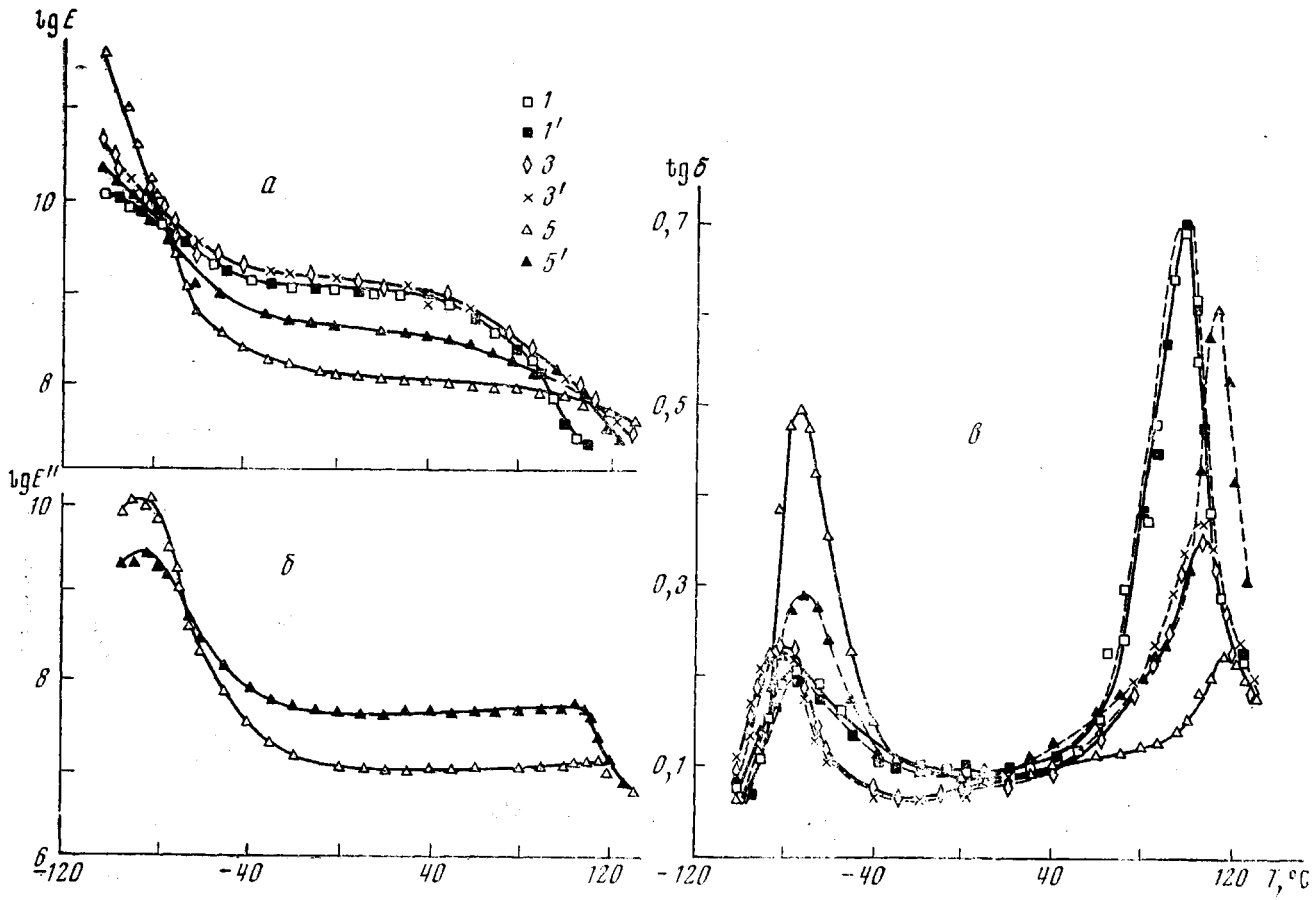

Рис. 10 Зависимость E (*а*); E'' (*б*) и $\operatorname{tg}\delta$ (*в*) от температуры для образцов 1, 3, 5, полученных при прессовании (*1*, *3*, *5*) и из растворов (*1′*, *3′*, *5′*)

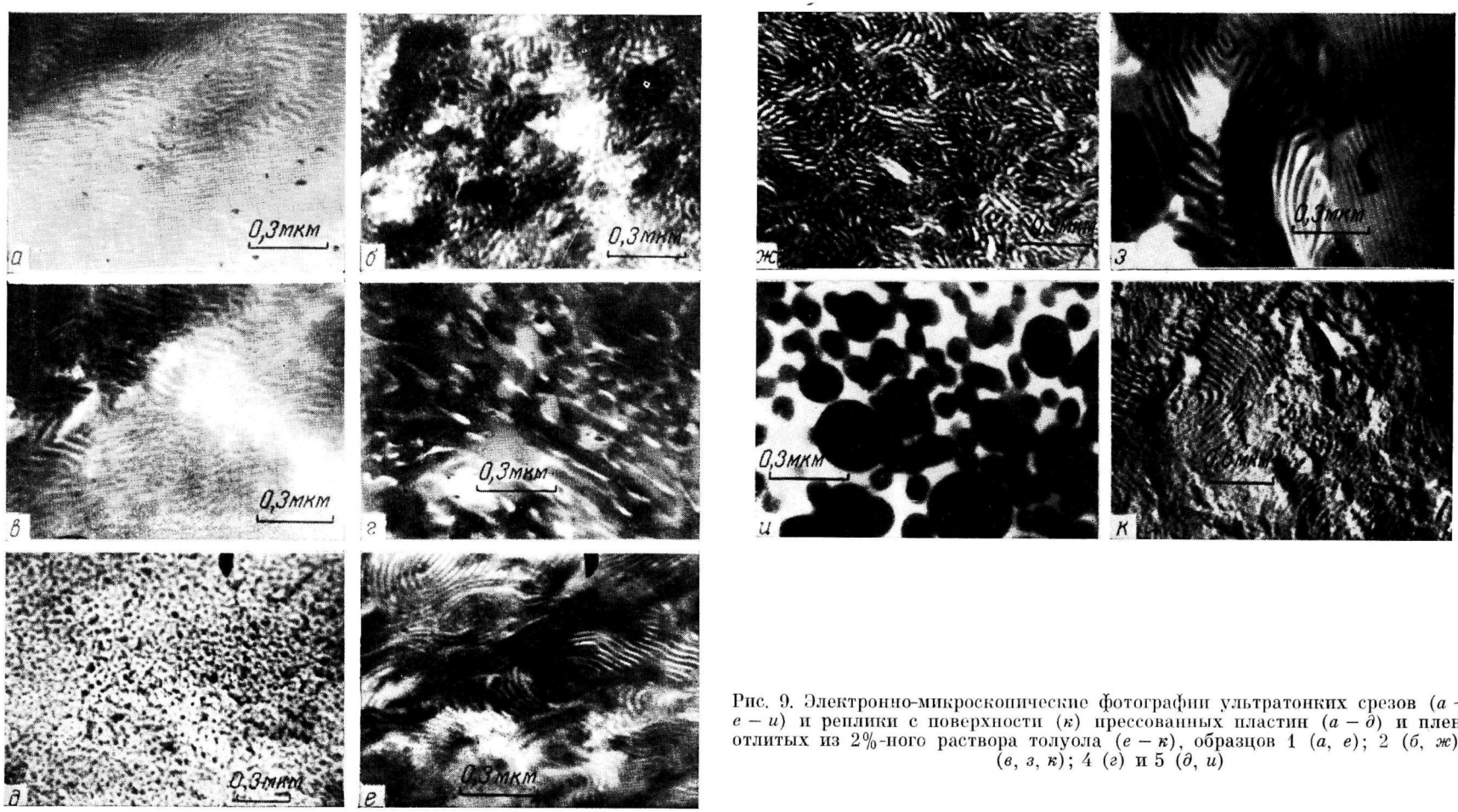

Рис. 9. Электронно-микроскопические фотографии ультратонких срезов (*а* – *д*, *е* – *и*) и реплики с поверхности (*к*) прессованных пластин (*а* – *д*) и пленок, отлитых из 2%-ного раствора толуола (*е* – *к*), образцов 1 (*а*, *е*); 2 (*б*, *ж*); 3 (*в*, *з*, *к*); 4 (*г*) и 5 (*д*, *и*)

Полученные результаты позволяют объяснить влияние молекулярного веса на свойства блок-сополимеров. Увеличение последнего ухудшает разделение фаз. В первую очередь, видимо, выделяется полибутадиеновая фаза. Матрицей всегда служит оставшаяся смесь полистирольных и полибутадиеновых блоков. Механические характеристики, прежде всего отражают состав матрицы. Уменьшение динамического модуля и разрывной прочности блок-сополимеров с ростом молекулярного веса обусловлено увеличением объема смешанной фазы за счет повышения содержания в ней бутадиеновых блоков. Улучшение условий сегрегации в блок-сополимере высокого молекулярного веса (при получении пленок из раствора в толуоле) приводит к более высокой степени разделения полистирольных и полибутадиеновых блоков. Это, в свою очередь, вызывает рост динамического модуля упругости, прочности на разрыв, $(\mathrm{tg}\,\delta_{\text{макс}})_2$ и уменьшение $(\mathrm{tg}\,\delta_{\text{макс}})_1$.

Строгое количественное истолкование обнаруженных закономерностей требует проведения более углубленного исследования.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
28 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. W. Childers, G. Kraus,* Rubber Chem and Technol., *40*, 1183, 1967.
2. *G. Kraus, C. W. Childers, J. T. Gruver,* J. Appl. Polymer Sci., *11*, 1581, 1967.
3. *E. T. Bishop, S. Davidson,* J. Polymer Sci., *C26*, 59, 1969.
4. *E. Fisher, J. F. Henderson,* Rubber Chem. and Technol., *40*, 1373, 1967.
5. *E. Fisher,* J. Macromolec. Chem., *A2*, 1285, 1968.
6. *А. А. Коротков, Н. Ф. Ковалев, Г. Н. Петров, Е. А. Сидорович,* **Каучук и резина,** 1967, № 12, 6.
7. *R. Zelinsky, C. W. Childers,* Rubber Chem. and Technol., *41*, 161, 1968.
8. *G. Holeen, E. T. Bishop, H. R. Legge,* J. Polymer Sci., *C26*, 37, 1969.
9. *Masato Matsuo, Taku Ueno, Htroshi Horino, Saynri Cheygo, Harumi Asai,* Polymer, *9*, 425, 1968.
10. *M. Matsuo, T. Ueno, H. Asai,* Polymer, *10*, 79, 1969.
11. *A. Keller, E. Pedemonte, F. Willmonth,* Nature, *225*, 5232, 538, 1970.
12. *Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович,* Ж. техн. физики, *26*, 878, 1956.
13. *Г. Т. Ткаченко,* Каучук и резина, 1966, № 4, 52.
14. *K. Kato,* J. Electron. Micr., *14*, 220, 1965; *17*, 29, 1968.