

УДК 541.64 : 539.2 : 547 (538.141+315)

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
ДИЕНОВ СО СТИРОЛОМ**

Шумилин Ю. Ф.

Приведены данные об упрочненной структуре полидиеновой фазы блок-сополимеров, содержащих 20–50 вес.% связанного стирола. Отмечено, что при содержании связанного стирола более 50 вес.% последний разрыхляет упаковку полидиеновых блоков.

Блок-сополимеры диеновых и винилароматических углеводородов являются интересными представителями класса двухкомпонентных систем. Для исследования блок-сополимеров эффективно использовались динамические механические методы [1–7], отличающиеся, как известно [8–10], высокой точностью оценки структуры и свойств полимеров в широком интервале температур. В предлагаемой работе дан анализ некоторых показателей свойств блок-сополимеров, полученных с помощью крутильного маятника.

Исследования проводили динамическим механическим методом с помощью крутильного маятника [5, 6] при -180 – $+110^\circ$. Кроме того, определяли плотность образцов гидростатическим методом в спирте по ГОСТ 267-60 при 20° .

Изучены блок-сополимеры бутадиена (или изопрена) и стирола, различающиеся содержанием связанного стирола, а также модельные образцы – ПС, слабо спищие [5, 6] вулканизаты каучуков СКДЛ, СКИЛ и смесей СКД с низкомолекулярным ПС. Характеристика полимеров приведена в таблице.

Подробный анализ температурных переходов в изученных образцах изложен ранее [5, 6]; в данной работе рассмотрены некоторые особенности структуры блок-сополимеров, различающихся содержанием связанного стирола.

Из рисунка, *a* следует, что резкое повышение жесткости образцов начинается при содержании фазы ПС > 20 вес.% и заканчивается при концентрации ПС 50–60 вес.%. При этом модуль сдвига растет от величин, типичных для эластомеров, до значений, присущих стеклообразным полимерам, что дает основания для вывода о протекании процесса инверсии фаз [11] в блок-сополимерах и смесях ПС с СКД, содержащих от 20 до 50 вес.% ПС. Для блок-сополимеров этот процесс проявляется в высоком модуле и хладотекучести при растяжении [3, 12, 13], что связывают [12, 13] с наличием в них непрерывной сетки ПС перед растяжением. В смолонаполненных резинах [14] хладотекучесть и высокий начальный модуль также объясняют существованием прочного каркаса из цепочек частиц смолы, сходного с цепочками активных саж [15].

Известно [15, 16], что цепочки активных наполнителей являются матрицей, на которой укладываются ориентированные цепи эластомеров. В блок-сополимерах с учетом вышеизложенного и данных работы [17] роль активных наполнителей играют стеклообразные домены ПС, формирующие жесткую непрерывную сетку при содержании связанного стирола 20–50 вес.%. Процесс ориентации эластичных блоков приводит,

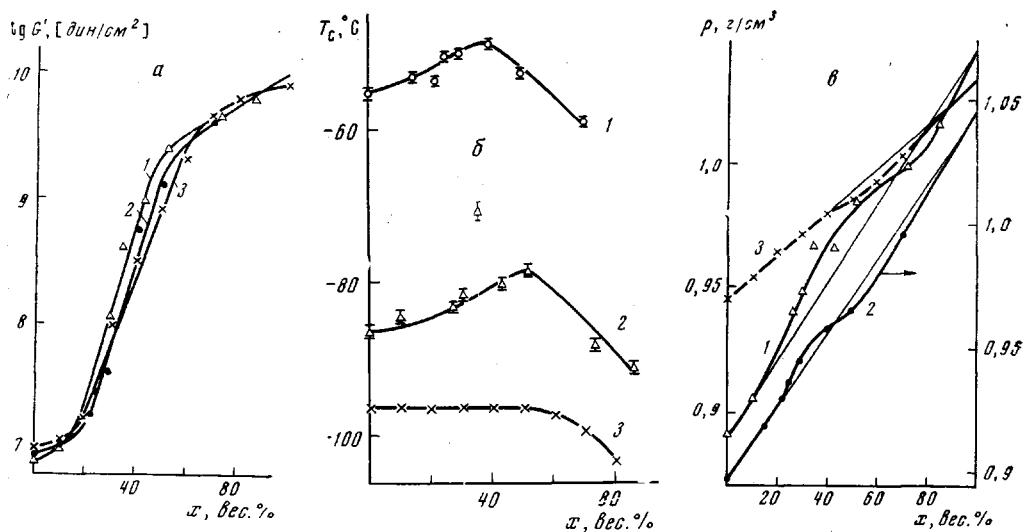
Характеристика состава и структуры полимеров

Тип полимера	Содержание связанныго стирола, вес. %	[η], дл/г	Микроструктура полидиеновых цепей, %		
			цик-1,4-конфи- гурация	транс-1,4-конфи- гурация	1,2- и 3,4- присоедине- ние
СКДЛ	—	—	45	46	9
СБС-10	10	0,8	50	38	12
СБС-27	27	0,8	45	45	10
СБС-30	30	0,6	47	42	11
СБС-35	35	0,8	65	22	13
СБС-43	43	0,6	47	41	12
СБС-52	52	0,8	39	48	13
СБС-73	73	0,7	42	45	13
СБС-86	86	0,8	30	54	16
ПС *	100	—	—	—	—
СКИЛ	—	—	81	15	4
СИС-15	15	0,9	82	—	—
СИС-22	22	1,1	84	—	—
СИС-25	25	0,7	70	—	—
СИС-29	29	0,9	81	—	—
СИС-40	40	0,7	83	—	—
СИС-50	50	1,0	78	—	—
СИС-70	70	1,1	80	—	—
СКД **	—	—	87—95	1—7	3—6
ПС ***	100	—	—	—	—

* ММ=218 000. ** ГОСТ 14924-69. *** ММ=28 000.

как это следует из рисунка, б, к росту температуры стеклования T_c эластомерной фазы. Аналогичный характер измерения T_c полидиеновой фазы отмечен для блок-сополимеров строения ИСИ [3], БСБ [4] и для смесей некристаллизующегося при охлаждении бутадиенового каучука с ПС [18]. Характерной особенностью процесса ориентации является меньшее повышение T_c для полидиенов с более регулярным строением цепей: прирост T_c для более регулярных полизопреновых блоков ниже, чем полибутадиеновых, а для смесей ПС со стереорегулярным СКД, как и для смесей ПС с кристаллизующимся при охлаждении бутадиеновым каучуком [18], увеличение T_c эластомера не установлено.

Следует отметить, что сходная закономерность присуща зависимости плотности образцов от содержания ПС (рисунок, в), а именно: плотность блок-сополимеров тем в большей степени выше по сравнению с адекватной, чем ниже степень регулярности их полидиеновых блоков, а смеси СКД с ПС не имеют положительных отклонений от адекватных значений. Из кривых рисунка, б, в видно, что ориентация эластомерных блоков на матрице ПС сопровождается увеличением плотности блок-сополимеров, следовательно, рост T_c полидиеновой фазы является следствием процесса уплотнения упаковки эластомерной фазы на жесткой сетке из доменов ПС. Различия в упрочняющем действии ПС на эластичные цепи разной степени регулярности можно объяснить, принимая во внимание данные авторов [19] о том, что полизопрены и полибутадиены с менее регулярной структурой макромолекул имеют меньшую плотность упаковки макромолекул и, как следствие этого, меньшую плотность. В процессе ориентации на матрице ПС, вероятно, происходит повышение плотности упаковки нерегулярных блоков до уровня упаковки регулярных макромолекул. При этом упаковка стереорегулярного СКД, близкая, по-видимому, к идеальной, не улучшается, вследствие чего для смесей СКД с ПС не наблюдается превышения плотности образцов над адекватной зависимостью и роста T_c каучука. В связи с этим известный факт большего усиливающего действия активных наполнителей на некристаллизующиеся каучуки [20] может



Зависимость модуля сдвига (а), температуры стеклования полидиеновой фазы (б) и плотности (в) от содержания связанного стирола для блок-сополимеров СБС (1), СИС (2) и смесей СКД с ПС (3) при 20°

быть объяснено повышением плотности их упаковки на матрице наполнителя до уровня упаковки стереорегулярных каучуков с соответствующим значительным ростом прочностных показателей.

При высоком (более 40–50 вес. %) содержании связанного стирола в блок-сополимерах (рисунок, б, в) и смесях ПС с кристаллизующимся и некристаллизующимся каучуками [18] наблюдаются снижение T_c и отрицательные отклонения от адекватной плотности двухкомпонентных систем, что связано с известным [21] явлением разрыхления упаковки цепей полимеров у поверхности частиц наполнителя. При высоком содержании ПС этот процесс идет с большей скоростью, чем упрочнение нерегулярных полидиеновых блоков и, кроме того, приводит к разрыхлению упаковки стереорегулярных каучуков, поэтому при содержании ПС > 50 вес. % значения плотности и T_c полидиеновой фазы образцов начинают уменьшаться и становятся даже меньшими, чем адекватные значения плотности или T_c каучуков СКДЛ, СКИЛ и СКД.

Таким образом, в процессе инверсии фаз сформированная в блок-сополимере жесткая сетка ПС-доменов уплотняет упаковку полидиеновых блоков; при содержании ПС > 50 вес. % последний, образуя непрерывную fazу, разрыхляет упаковку полидиеновых цепей.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
14 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Angelo, R. Ikeda, M. Wallach, Polymer, 6, 141, 1965.
2. C. W. Childers, G. Kraus, Rubber Chem. and Technol., 40, 1183, 1967.
3. R. A. Robinson, E. F. T. White, Polymer Preprints, 10, 662, 1969.
4. R. Ikeda, M. Wallach, R. Angelo, Polymer Preprints, 10, 1446, 1969.
5. А. Д. Слукин, Высокомолек. соед., Б16, 403, 1974.
6. Ю. Ф. Шутилин, Кандидатская диссертация, Воронеж, Воронежский технологический институт, 1974.
7. Н. С. Суркова, Г. Т. Ткаченко, Е. А. Сидорович, Г. М. Толстопятов, А. И. Марей, Е. В. Кувшинский, Высокомолек. соед., А16, 1241, 1974.
8. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Механика полимеров, 1969, 30.
9. Сб. Переходы и релаксационные явления в полимерах, под ред. Р. Бойера, «Мир», 1968.

10. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973.
 11. L. Bohn, Rubber Chem. and Technol., 41, 495, 1968.
 12. G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, J. Polymer Sci., C 26, 37, 1969.
 13. M. Мортон, Сб. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 97.
 14. А. Д. Морозов, В. Г. Эпштейн, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., 29, 702, 1967.
 15. Б. А. Догадкин, А. И. Лукомская, Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 363.
 16. П. А. Ребиндер, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 8, 162, 1963.
 17. R. F. Fedors, J. Polymer Sci., C 26, 189, 1969.
 18. P. Murakami, Kobunshi Kagaku, 27, 307, 790, 1970.
 19. Е. Д. Панкратов, А. И. Марей, Г. Е. Новикова, Сб. Физические свойства эластомеров, «Химия», 1975, стр. 24.
 20. Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнеев, Н. С. Климов, Общая технология резины, «Химия», 1968.
 21. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Наукова думка», 1967.
-