

УДК 541.64:547 (315.3+538.141)

**ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА АУТОГЕЗИЮ  
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ТИПА СТИРОЛ — БУТАДИЕН — СТИРОЛ**

*Малощук Ю. С., Евстигнеева Е. В., Вуюцкий С. С.*

Исследовано влияние различных по природе пластификаторов на аутогезионные свойства блок-сополимеров бутадиена, изопрена и стирола. Показано, что для пластифицированных блок-сополимеров достаточно прочная аутогезионная связь устанавливается при использовании смеси полярного и неполярного пластификаторов. Полученные результаты трактуются, исходя из диффузионной теории образования адгезионной связи.

В последнее время большой интерес в теории и в практике приобретает новый класс полимеров — блок-сополимеры [1]. Эти полимеры используют, в частности, для изготовления многослойных изделий [2]. Как правило, в блок-сополимеры вводят дополнительные ингредиенты, в частности пластификаторы. Известно, что пластификаторы оказывают большое влияние на аутогезию полимерных систем [3, 4]. В литературных источниках не содержится сведений по влиянию пластификаторов на такие важные для технологии переработки и изготовления изделий из блок-сополимеров, как аутогезионные свойства последних. Поэтому проведение такого исследования явилось целью настоящей работы.

Объектами исследования служили блок-сополимеры бутадиена, изопрена и стирола марки ДСТ-30, ДСТ-50 и ИСТ-30. Характеристика блок-сополимеров представлена в табл. 1.

В качестве пластификаторов использовали дигидрилфталат (ДБФ) и трансформаторное масло (ТМ). Из литературных данных следует, что ДБФ — полярный пластификатор — хорошо совмещается со стирольной фазой блок-сополимера, а ТМ является неполярным пластификатором и совмещается с полибутадиеновой фазой блок-сополимера [5]. Краткие сведения о пластификаторах даны в табл. 2. Пластификаторы вводили в блок-сополимеры путем набухания полимеров в пластификаторах. Количество введенного пластификатора варьировали от 5 до 35 об. ч. пластификатора на 100 об. ч. блок-сополимера. После набухания образцы осторожно сушили фильтровальной бумагой, а затем в вакууме до постоянного веса для удаления тонкого слоя пластификатора с поверхности образцов. Количество введенного пластификатора определяли по привесу набухшего образца. Аутогезионные элементы из пластифицированных блок-сополимеров готовили методом прессования [6]. Через 1 сутки после изготовления аутогезионных элементов их разрезали на

Таблица 1  
Характеристика исследованных блок-сополимеров

Марка блок-сополимера	Индекс расплава при 190° ( $p=21,6 \text{ кГ}$ )	Эластичность, %	Твердость по Шору	$M \cdot 10^{-3}$	Предел прочности при растяжении, $\text{kГ}/\text{см}^2$	Удлинение, %	
						относительное	остаточное
ДСТ-30	15,2	55	75	250	304	840	25
ДСТ-50	54,9	37	64	300	288	676	67
ИСТ-30	66,5	45	73	300	379	960	24

Таблица 2  
Характеристика пластификаторов, использованных в работе

Название	Формула	<i>M</i>	Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	Т. кип., °С
ТМ ДБФ	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}-\text{C}_{33}\text{H}_{68}^*$ $\text{H}_5\text{C}_4\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOC}_4\text{H}_9$	270 278	0,885 1,045	320–400 205–210

\* Смесь предельных и непредельных углеводородов.

образцы размером 10×60 мм. С образцов удаляли целлофановую пленку и приводили их сразу же в контакт при комнатной температуре. Аутогезионную прочность оценивали методом расслаивания. Расслаивание отвечает возможным видам разрушающих усилий, действующих на аутогезионный шов. Для расслаивания использовали прибор РУМ-62. Скорость раздвижения зажимов составляла 200  $\text{мм}/\text{мин}$ . Расслаивание производили при комнатной температуре. Параллельно с оценкой сопротивления расслаиванию определяли прочность на разрыв пластифицированных образцов по ГОСТ-262-53.

При подборе режима изготовления аутогезионных соединений предварительно были получены данные по кинетике установления аутогезионной связи, а также зависимости сопротивления расслаиванию от давления при контакте. Исходя из полученных зависимостей, для оценки влияния пластификаторов были выбраны давление и время контакта, которые равнялись 600  $\text{Г}/\text{см}^2$  и 60 мин. соответственно. Формирование аутогезионных соединений проводили при комнатной температуре.

Для полученных аутогезионных соединений было проведено исследование выяснения влияния содержания пластификаторов на аутогезионные свойства блок-сополимеров. Зависимость аутогезионной прочности от содержания пластификатора в блок-сополимере представлена на рис. 1. Из полученных данных можно видеть, что введение пластификатора изменяет аутогезионную прочность по сравнению с аутогезионной прочностью чистых блок-сополимеров. При использовании в качестве пластификатора полярного ДБФ (рис. 1, кривые 1–3) для пластифицированных блок-сополимеров ДСТ-30 и ИСТ-30 зависимость носит экстремальный характер с максимальным значением для ДСТ-30 при 20 об. ч. пластификатора на 100 об. ч. блок-сополимера, для ИСТ-30 при 10 об. ч. пластификатора. Для блок-сополимера ДСТ-50 максимальное значение достигается при 20 об. ч. пластификатора и при дальнейшем увеличении содержания пластификатора до 35 об. ч. остается постоянным. Как показали электронно-микроскопические исследования, чистые ДСТ-30 и ИСТ-30 представляют собой каучуковую матрицу с равномерным распределением в ней доменов стирола [7]. При введении пластификатора, как видно из рис. 2, на котором представлены электронно-микроскопические фотографии поперечных срезов чистого и пластифицированного ДБФ блок-сополимера ДСТ-30, происходит перестройка структуры ДСТ-30. Стирольные блоки, разрыхляясь, объединяются и составляют цепочки. Структура становится зебровидной. Подобная картина наблюдается и для блок-сополимера ИСТ-30. Разрыхление полисти-

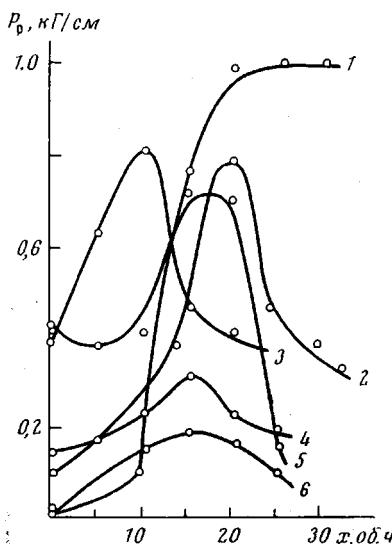


Рис. 1. Зависимость величины сопротивления расслаиванию  $P_p$  от содержания пластификаторов  $x$  (об. ч. на 100 об. ч. полимера) в блок-сополимерах:

Здесь и на рис. 3, 4: 1 — ДСТ-50 + ДБФ;  
2 — ДСТ-30 + ДБФ; 3 — ИСТ-30 + ДБФ;  
4 — ДСТ-30 + ТМ; 5 — ИСТ-30 + ТМ; 6 — ДСТ-50 + ТМ

рольной фазы приводит, естественно, к увеличению подвижности молекулярных звеньев ПС. Это, в свою очередь, обусловливает увеличение аутогезионной прочности. По увеличению аутогезионной прочности пластифицированные блок-сополимеры располагаются в ряд ДСТ-50 < ИСТ-30 < ДСТ-30. Такая закономерность объясняется тем, что в ДСТ-50 наибольшее содержание стирола и, конечно, влияние полярного пластификатора здесь будет значительно эффективнее, чем в ДСТ-30 и ИСТ-30.

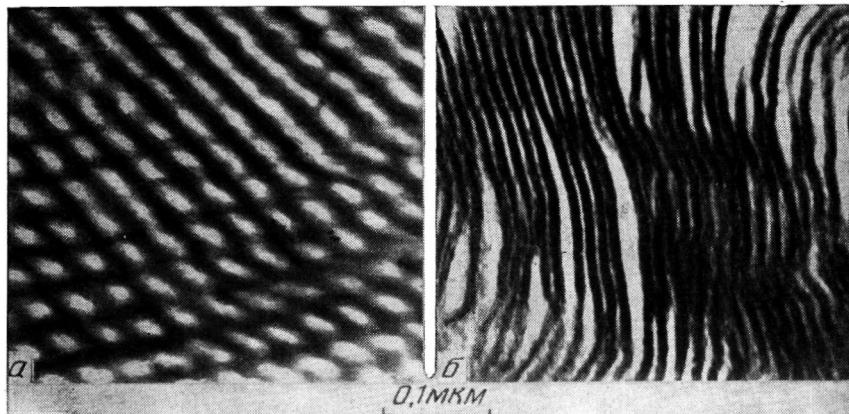


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии поперечных срезов блок-сополимера ДСТ-30 (а) и ДСТ-30, пластифицированного ДБФ (б) (15 об. ч. ДБФ на 100 об. ч. полимера)

Аутогезионная прочность у ИСТ-30 и ДСТ-30 практически одинакова, но максимум достигается при различных содержаниях пластификатора. Это, по-видимому, связано с прочностью самих ПС-блоков. Возможно, что межмолекулярное взаимодействие внутри ПС-блоков ИСТ-30 меньше, чем в блоках стирола ДСТ-30, и поэтому их разрыхление наступает при меньших содержаниях пластификатора. Последующее уменьшение аутогезионной прочности можно объяснить «вытаскиванием» сегментов в момент расслаивания образцов, так как пластификатор начинает играть роль межмолекулярной смазки.

В случае применения в качестве пластификатора ТМ зависимость аутогезионной прочности от содержания пластификатора носит экстремальный характер для всех исследуемых пластифицированных блок-сополимеров (рис. 1, кривые 4–6). При содержании ТМ ~15 об. ч. на 100 об. ч. блок-сополимера наблюдается наибольшая величина аутогезионной прочности. Вследствие того, что ТМ распределяется только в полибутиадиеновой или полизопреновой фазе, с увеличением содержания ТМ возрастает подвижность сегментов и участков молекулярных цепей полибутиадиена или полизопрена. Исходя из диффузионной теории, это приводит к возрастанию аутогезионной прочности. При количествах пластификатора свыше 15 об. ч. на 100 об. ч. блок-сополимера аутогезионная прочность падает. Это связано, по-видимому, также с изменением структуры блок-сополимера при введении в него ТМ. Как показали проведенные в работе [5] электронно-микроскопические исследования структуры блок-сополимеров, содержащих совместимый с эластомерной матрицей пластификатор, эластомерная фаза сильно разрыхляется и большее количество пластификатора начинает служить «смазкой», способствуя более легкому «вытаскиванию» участков молекулярных цепей при расслаивании аутогезионных соединений. По увеличению аутогезионной прочности при пластификации ТМ блок-сополимеры располагаются в следующий ряд: ИСТ-30 <

<ДСТ-30><ДСТ-50>. Большая аутогезионная прочность у ИСТ-30 объясняется тем, что по своему химическому строению изопреновый эластомер с двойными связями и боковой группой приводит к созданию более прочной связи между приведенными в контакт блок-сополимерами. Наименьшая аутогезионная прочность у ДСТ-50 связана, конечно, с большим содержанием стеклообразной стирольной фазы.

Абсолютные значения аутогезионной прочности не всегда могут рассматриваться как параметр, исчерпывающие характеризующий явление

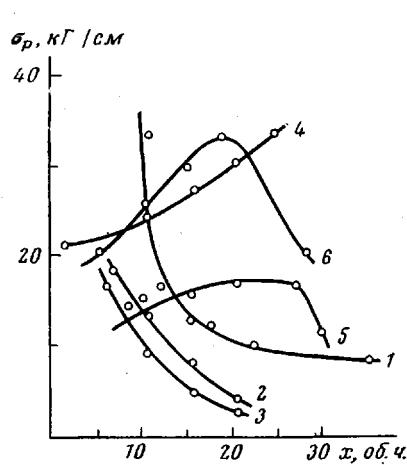


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость прочности на разрыв от содержания пластификаторов в блок-сополимерах

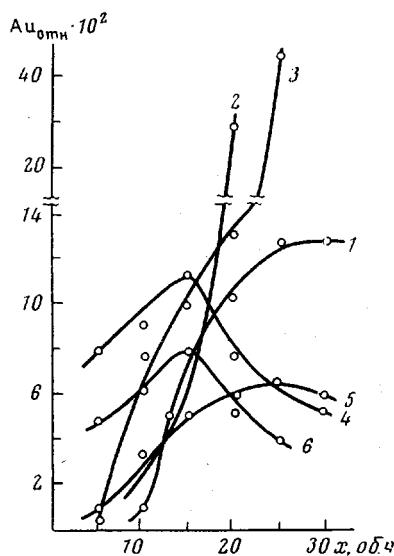


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость относительной аутогезии от содержания пластификаторов в блок-сополимерах

аутогезии. С точки зрения диффузационной теории процессы взаимодиффузии полимерных молекул ведут к полному или частичному восстановлению структуры в зоне контакта [3]. Предельное значение аутогезионной прочности стремится к когезионной прочности полимера. Отношение этих двух величин для каждого отдельного случая образования аутогезионной связи характеризует, насколько полно восстановилась первоначальная структура полимера, т. е. является как бы мерилом аутогезии и носит название относительной аутогезии [8] или степени коалесценции [9]. Нами была рассмотрена величина относительной аутогезии:  $Au_{отн} = P_{рассл} / \sigma_{разд}$ , где  $Au_{отн}$  — относительная величина аутогезии;  $P_{рассл}$  — расслаивающее усилие;  $\sigma_{разд}$  — величина прочности на разрыв.

На рис. 3 показаны изменения прочности на разрыв блок-сополимеров в зависимости от количества введенного пластификатора. По рассчитанным данным величины относительной аутогезии и содержанию пластификатора в блок-сополимере построена зависимость, показанная на рис. 4, из которого следует, что большей степенью коалесценции обладают блок-сополимеры, пластифицированные ДБФ (кривые 1—3), который оказывает пластифицирующее действие на стирольную фазу блок-сополимера. Введение ТМ в меньшей степени способствует образованию прочной связи на границе блок-сополимер — блок-сополимер.

Таким образом, можно сделать вывод, что с точки зрения технологии в блок-сополимер нужно вводить смесь полярного и неполярного пластифи-

каторов, что помогает варьировать и добиваться достижения необходимой аутогезионной прочности. Проведенный эксперимент показал, что для улучшения аутогезионных свойств исследованных блок-сополимеров следует вводить полярный пластификатор в количестве 5–15 об. ч. пластификатора на 100 об.ч. блок-сополимера, либо смесь полярного и неполярного пластификаторов, взятых в определенных соотношениях.

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
14 I 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Pedemonte, S. Caltasegna, P. Devetla, Chimica e industria, 55, 861, 1973.
2. N. R. Yamamoto, Chem. Engng, 80, 19, 76, 1973.
3. С. С. Воюцкий, Аутогезия и адгезия высокополимеров, Ростехиздат, 1960.
4. Ю. С. Малошук, С. С. Воюцкий. Высокомолек. соед., Б10, 195, 1968.
5. А. Н. Кондратьев, Кандидатская диссертация, Москва, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1974.
6. Ю. С. Малошук, В. Г. Раевский, А. А. Семенихина, С. С. Воюцкий, Механика полимеров, 1965, № 2, 15.
7. Г. Баттерд, Д. У. Треггер, Свойства привитых и блок-сополимеров, «Химия», 1970.
8. Форбс, МакЛеод, Химия и технология полимеров, 1959, 129.
9. С. С. Воюцкий, Ю. Л. Марголина, Успехи химии, 18, 449, 1944.