

УДК 541.64:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

Зубов П. И., Андрющенко Т. А., Аскадеский А. А.

Изучен процесс релаксации напряжения в пленках блок-сополимеров полибутидана с полистиролом (70:30). Пленки получали из смеси растворителя с селективным для полистирола осадителем разных составов. Найдено, что при добавлении осадителя к системе вплоть до появления дисперсии происходит резкое ускорение релаксационных процессов с одновременным снижением равновесных напряжений. Исследован также процесс набухания пленок, полученных из хорошего растворителя и из дисперсии, и показана корреляция между скоростью и равновесной величиной набухания и кинетикой релаксационных процессов.

При формировании изделий из полимеров (покрытия, пленки, волокна и т. д.) особое значение приобретают вопросы, связанные с возникновением и релаксацией внутренних напряжений. При формировании покрытий наличие внутренних напряжений, как показано в ряде работ [1, 2], приводит к их преждевременному старению, растрескиванию, снижению долговечности и утере функциональных свойств, поэтому при формировании полимерных изделий необходимо добиваться снятия внутренних напряжений путем создания условий, при которых релаксация напряжения резко ускоряется.

Исследование релаксационных процессов в полимерах с этих позиций приобретает большой интерес, и основной задачей нам представляется поиск путей, приводящих к резкому ускорению релаксации напряжения. В связи с этим данная работа посвящена исследованию релаксационных свойств блок-сополимеров на основе стирола и бутадиена, которые находят в последнее время все большее применение.

Рассматривая блок-сополимер как каучукоподобную матрицу (при большом содержании полибутидана), в которой «растворены» блоки ПС, можно было предвидеть возможность целенаправленного регулирования релаксационных свойств путем изменения состава растворяющей смеси при формировании пленок. Интересно было также выяснить, являются ли включения блоков ПС в каучукоподобную матрицу инертными и не оказывающими существенного влияния на ход релаксационных процессов или они работают как «активный» наполнитель, изменяя не только кинетику релаксации, но и величины равновесных напряжений.

Для выяснения этих вопросов нами были исследованы прочностные и релаксационные свойства блок-сополимеров ПС с полибутиданом, а также их набухаемость.

Исследуемые блок-сополимеры обладают способностью образовывать как истинные растворы, так и дисперсии в результате прибавления селективного осадителя к раствору блок-сополимера в хорошем растворителе. В нашем случае прибавление к раствору блок-сополимера в бензоле изооктана, являющегося селективным осадителем для блоков ПС, легко вызывает переход от раствора к дисперсии, причем концентрация осадителя, при которой наблюдается этот переход, зависит от концентрации полимера в растворе.

В качестве объекта исследования был выбран полимер* с содержанием связанного стирола 27,8%; $[\eta]=0,98 \text{ дL/g}$. Содержание золы 0,04; антиоксиданта «ионол» — 0,85%; индекс расплава при 190° и $P=21,6 \text{ кГ}$ — 7,7%; потеря в весе при 105° — 0,42%; содержание Fe — 0,0015, Cu — 0,00008%.

Пленки готовили наливом раствора блок-сополимера на гладкую тефлоновую подложку с последующим испарением растворителя в течение 2 недель под стеклянным колпаком и в вакууме при 60° до постоянного веса образца. В соответствии с задачей работы пленки готовили как из чистого растворителя при разных исходных концентрациях полимера в нем, так и из смесей растворителя с осадителем при разном содержании последнего.

Прежде чем подбирать состав смеси для получения пленок, нами были определены границы концентраций осадителя и полимера, в которых исследуемая система представляет собой прозрачный раствор или дисперсию. Для этого готовили раствор полимера в бензole определенной концентрации, после чего титровали его осадителем. Концентрацию осадителя,



Рис. 1. Кривая нефелометрического титрования раствора блок-сополимера ПС с полибутадиеном в бензоле изооктаном. Пояснения к точкам a — g , см. в тексте

при которой наблюдалось помутнение раствора, определяли с помощью нефелометра. Такие эксперименты были проделаны нами для различных концентраций исходного раствора полимера и в результате была построена диаграмма (кривая нефелометрического титрования) в координатах концентрация осадителя c_1 — концентрация полимера c_2 , показанная на рис. 1, которая разделяет область существования истинного раствора от области дисперсии.

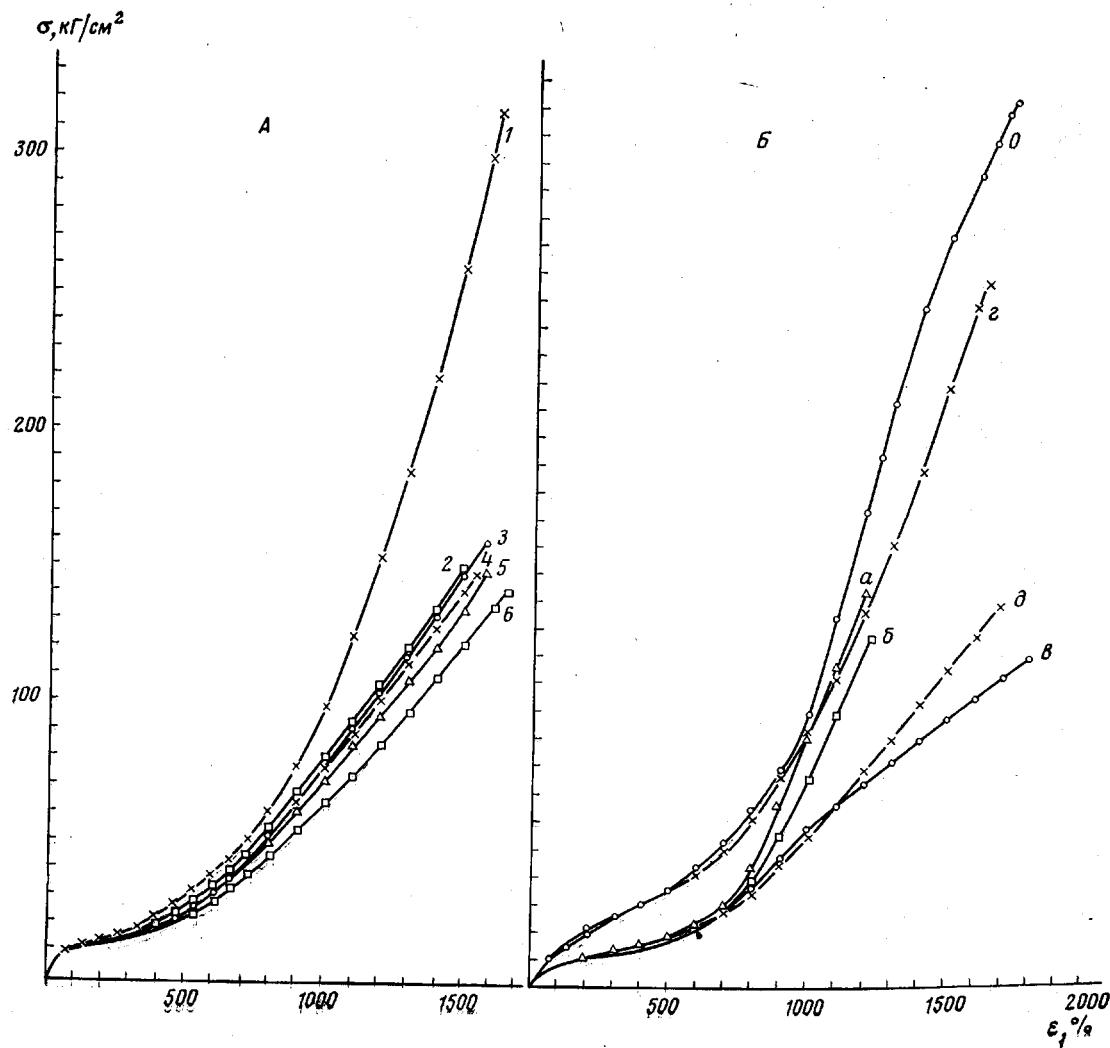
С помощью этой диаграммы нами подбирались составы смесей растворителя с осадителем для получения пленочных образцов, причем концентрация осадителя была такой, как это изображено точками a — d , o на диаграмме. Таким образом, нами в серии последующих экспериментов определялись механические свойства образцов, приготовленных из смесей растворителя с осадителем, причем состав смеси был таков, что точки, соответствующие этим составам, находились на разном удалении от кривой нефелометрического титрования (КНТ).

Прежде всего необходимо было выяснить, как влияет концентрация полимера на прочностные и деформационные свойства пленок, полученных без осадителя. Для этого нами были определены диаграммы растяжения при скорости деформации $0,2 \text{ мм/сек}$, которые с обычной для таких испытаний точностью совпадали между собой. Далее были определены диаграммы растяжения для составов, лежащих на КНТ. Оказалось, что при получении пленок из дисперсии при минимально необходимом количестве осадителя для образования такой дисперсии диаграммы растяжения несколько различаются (рис. 2, A). При получении пленок из дисперсии наибольшее разрывное напряжение характерно для пленки, полученной из раствора при самой малой концентрации полимера; с ростом концентрации разрывное напряжение резко снижается и при $c_2 > 6\%$ перестает зависеть от этой концентрации.

Теперь следует рассмотреть влияние концентрации осадителя на ход диаграмм растяжения и деформационно-прочностные свойства пленок из

* Полимер синтезирован Воронежским филиалом ВНИИСК.

Рис. 2. Кривые растяжения пленок блок-сополимера: *A* — полученных из дисперсии (номера кривых соответствуют точкам на кривой рис. 1); *B* — полученных из 18%-ного раствора в бензоле с разным содержанием осадителя (концентрации осадителя соответствуют точкам *a* — *g* вблизи кривой нефелометрического титрования)



18%-ных растворов (рис. 2, Б). При получении пленки из хорошего растворителя она обладала наибольшим разрывным напряжением σ_r . Добавление небольшого количества осадителя приводит к снижению σ_r , которое уменьшается с ростом концентрации осадителя. При переходе от раствора к дисперсии начинает снижаться разрывное удлинение и при этом диаграммы растяжения на первоначальном участке располагаются ниже по сравнению с диаграммами для образцов, полученных из хорошего растворителя или при малой концентрации осадителя. Таким образом, если требуется получать пленки с большим модулем эластичности и повышенной прочностью, формирование образцов целесообразно проводить из чистого растворителя. Если же прочность не играет существенной роли, а важно увеличение податливости, пленки целесообразно формировать из дисперсии. Тот же вывод можно сделать и при рассмотрении диаграмм растяжения пленок, полученных из 3%-ных растворов.

Релаксационные свойства блок-сополимеров к настоящему времени практически не изучены, и влияние состава раствора на свойства этих систем оценивалось лишь по прочностным и деформационным свойствам [3]. В данной работе нами проведено детальное исследование релаксации напряжения в блок-сополимерах.

Релаксацию напряжения проводили на приборе с жесткой силоизмерительной системой, позволяющей поддерживать деформацию строго постоянной. Опыты проводили при деформации 800%, которая достигалась со скоростью 0,655 мм/сек. Опыты проводили в течение 3 час. Результаты опытов в виде релаксационных кривых представлены на рис. 3 для концентрации полимера 3 и 18% в смеси осадителя с растворителем. Каждая кривая соответствует составу смеси, как это изображено на рис. 1. Рассматривая этот рисунок, можно констатировать, что пленки, полученные из хорошего растворителя, обладают не только существенно большей величиной начального напряжения (это видно также из кривых растяжения), но и существенно большей величиной конечного напряжения (длительность релаксации 3 часа) по сравнению с пленками, полученными из смеси растворителя с осадителем.

При формировании пленки из 18%-ного раствора удаление по составу на одинаковую величину от КНТ приводит к меньшему снижению релаксирующего напряжения, чем в случае 3%-ного раствора (ср. кривые г и б на рис. 3). Из рис. 3 также видно, что прибавление сравнительно большого количества осадителя практически не влияет на ход релаксационных кривых независимо от того, получена ли пленка из истинного раствора или из дисперсии.

Таким образом, релаксационные процессы в пленках, полученных из хорошего растворителя, явно не завершены. При добавлении осадителя к системе завершенность релаксационного процесса существенно увеличивается. Обычно ускорение релаксационного процесса в полимерах достигается либо их пластификацией, либо повышением температуры, в результате чего времена релаксации снижаются, а также уменьшаются достигаемые за определенное время напряжения (увеличивается степень завершенности релаксационного процесса). При образовании покрытий из таких систем это может приводить либо к уменьшению, либо к полному снятию внутренних напряжений. В нашем случае эффект достигается изменением состава растворителей при получении пленки, а именно, переходом от хорошего растворителя к смеси растворителя с осадителем такого состава, который соответствует точкам вблизи КНТ. Кроме того, анализ релаксационных кривых позволяет сделать предварительный вывод о том, что блоки ПС и агрегаты из них не играют роль инертного наполнителя, так как в противном случае при длительном наблюдении релаксационные кривые должны были бы сливаться друг с другом, независимо от того, в какой конформации находятся блоки ПС при изменении состава смеси растворителя и осадителя при получении пленок.

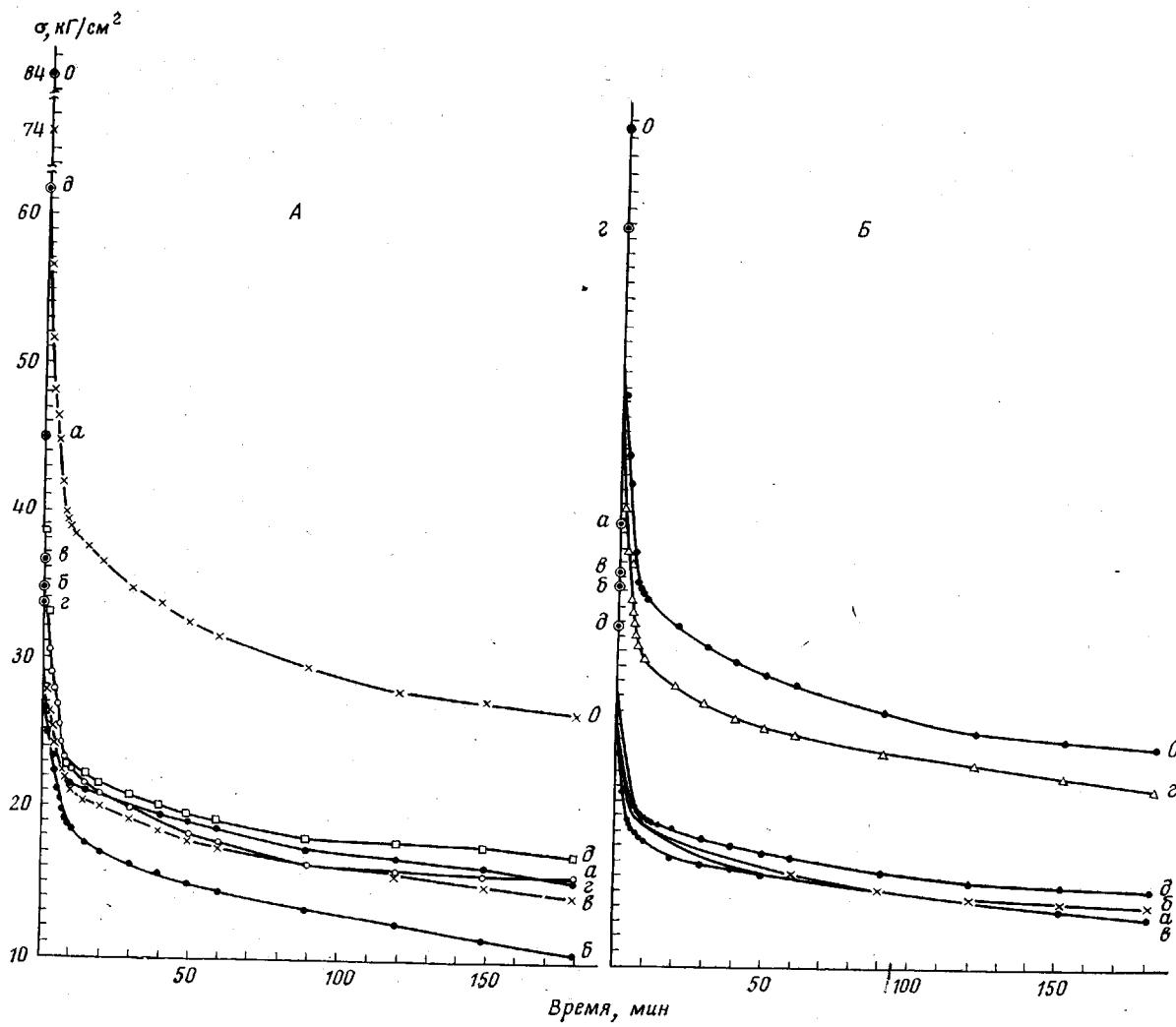


Рис. 3. Кривые релаксации напряжения при деформации 800% для пленок блок-сополимера, полученных из 3%-*(A)* и 18%-ных растворов *(B)* в бензоле. Концентрация осадителя соответствует точкам на КНТ. Кривые с индексом *o* соответствуют пленкам, полученным в отсутствие осадителя

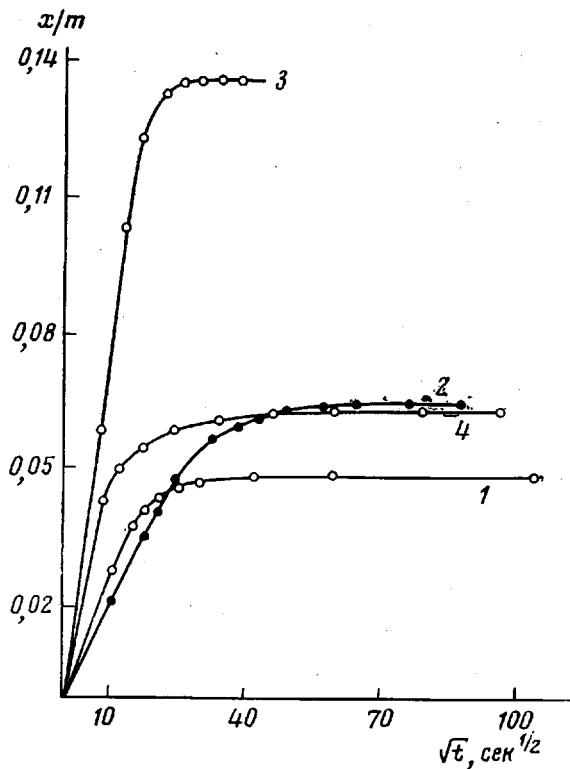


Рис. 4. Кинетика набухания пленок блок-сополимера, полученных из раствора в бензоле с различным содержанием осадителя:

1 — состав смеси растворителя с осадителем соответствует точке 1 на рис. 1 при концентрации полимера 18%;
2, 3 — 18%- и 3%-ный раствор блок-сополимера в бензоле без осадителя соответственно; 4 — состав смеси растворителя с осадителем соответствует точке 6 на рис. 1 при концентрации полимера 3%.

Поскольку время наблюдения за ходом релаксационного процесса ограничено, представляло интерес провести соответствующую математическую обработку релаксационных кривых с тем, чтобы проследить за изменением как равновесных, так и кинетических характеристик в зависимости от условий формования образцов. Для анализа релаксационных кривых последние обрабатывались по двум методам — с помощью уравнения Кольрауша, ранее широко применявшегося для описания релаксационного поведения твердых полимеров [4—6], и методом Тобольского [7], позволяющего определять дискретный спектр времен реалаксации.

Уравнение Кольрауша имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(t/\tau)^k} + \sigma_\infty = E_0 \varepsilon_0 e^{-(t/\tau)^k} + E_\infty \varepsilon_0, \quad (1)$$

где σ_0 — релаксирующая часть напряжения; σ_∞ — равновесное напряжение, E_0 и E_∞ — соответствующие модули; t — время; τ — время релаксации; k — дробный показатель времени.

Расчеты по уравнению (1) проводили по методу наименьших квадратов на БЭСМ-6, разработанному в [8].

Результаты расчета приведены в таблице. Наибольшее влияние состав смеси оказывает на равновесное напряжение, время релаксации и параметр k . Величина σ_∞ резко убывает с ростом концентрации осадителя, а время релаксации снижается еще больше. Следовательно, при получении пленок из дисперсий или из раствора, состав которого соответствует точкам вблизи КНТ, снижается не только равновесие напряжения, но и резко ускоряется процесс релаксации на начальных его стадиях. При этом после резкого спада напряжения наблюдается лишь незначительное его

平淡ное уменьшение, что находит отражение, в частности, в величинах параметра k . Этот параметр в случае дисперсий меньше, чем в случае истинного раствора, а снижение величины k характеризует процесс релаксации, состоящий из двух отчетливо выраженных стадий — чрезвычайно быстрой и очень медленной.

Анализируя полученные данные, следует еще раз обратить внимание на резкое уменьшение времен релаксации для пленок, подготовленных из смеси растворителя с осадителем. В ряде случаев времена релаксации уменьшаются на 2–3 десятичных порядка (таблица). Следовательно, прибавление осадителя изменяет не только степень завершенности релаксационного процесса, но и существенно меняет его кинетику, приводя к резкому ускорению релаксации напряжения на начальном участке.

Представляло интерес также проанализировать влияние концентрации полимера в растворе при получении пленок на характер релаксационного процесса. С этой целью нами было проведено две серии опытов. В одной из них варьировали концентрацию полимера в чистом растворе, а в другой — при тех же концентрациях полимера состав смеси соответствовал точкам на КНТ (таблица). Оказалось, что концентрация полимера при изготовлении пленок оказывает несущественное влияние на параметры релаксационного процесса, однако эти параметры резко различаются при получении пленок из раствора или из дисперсии. В первом случае существенно выше равновесное напряжение, время релаксации и параметр k .

Проведенные исследования релаксационных свойств, описываемых уравнением Кольрауша с одним характерным временем релаксации, показали также, что равновесные напряжения в исследуемом блок-сополимере не равны нулю, а имеют конечное значение, существенно различное при получении пленок из чистого растворителя или из дисперсии. Следовательно, данная система ведет себя подобно сетке, эффективными узлами которой могут быть блоки ПС, а количество этих эффективных узлов определяется способом приготовления пленок.

Для более детального анализа релаксационного поведения пленок блок-сополимеров нами был проведен расчет дискретного спектра времен релаксации методом Тобольского [7], широко применяющегося для исследования эластомеров [9]. Согласно этому методу, функция релаксации представляется в виде

$$E(t) = \sum_{i=1}^{t=n} E_i e^{-t/\tau_{p,i}} \quad (2)$$

где E_i — релаксационные модули; τ_i — времена релаксации; t — время.

Результаты расчета представлены в таблице. Анализ показал, что для описания релаксационной кривой при длительности процесса 3 часа достаточно использовать четыре значения времени релаксации и релаксационного модуля. При этом во всех случаях при получении пленок из чистого растворителя модуль E_1 , соответствующий участку наиболее длительной релаксации, всегда существенно выше аналогичного модуля для пленок, полученных из дисперсии, и в этом отношении результаты, полученные по уравнению Кольрауша и методом Тобольского, аналогичны. Значения релаксационных модулей при меньших длительностях релаксационного процесса для пленок, полученных из чистого растворителя, также выше. Однако в отличие от характерного времени релаксации по Кольраушу, времена релаксации по Тобольскому не столь чувствительны к предыстории получения пленок (таблица). Таким образом, каждый из упомянутых способов анализа релаксационных кривых имеет свои преимущества, и для более детальной оценки влияния структуры на релаксационное поведение полимеров желательно пользоваться обоими способами.

Параметры релаксационных процессов блок-сополимеров

Раствор, %	Осадитель, %	$\sigma_0, \text{nG/cm}^2$	$\tau, \text{мин.}$	k	$\sigma_\infty, \text{nG/cm}^2$	E_1	$\tau_1 \cdot 10^{-4}, \text{сек.}$	E_2	$\tau_2 \cdot 10^{-2}, \text{сек.}$	E_3	$\tau_3 \cdot 10^{-2}, \text{сек.}$	E_4	τ_4	
На кривой КНТ														
18(θ)	42,09	99,3	0,0129	0,177	16,8	17,38	24,19	3,80	21,5	6,92	2,03	4,90	17,79	
15(θ)	46,38	108,15	0,0651	0,195	16,33	21,38	4,013	5,62	6,11	13,18	1,72	12,02	19,50	
12(θ)	49,21	124,43	0,0206	0,152	11,61	15,67	7,97	6,92	21,5	15,14	1,36	22,91	17,92	
9(θ)	51,76	113,79	0,0144	0,151	13,8	18,84	4,39	2,88	14,41	15,49	1,61	12,02	12,90	
6(θ)	53,31	130,25	0,0134	0,142	13,58	17,18	20,64	7,59	24,8	16,98	1,5	23,99	14,74	
3(θ)	56,14	100,51	0,132	0,229	17,25	19,05	12,53	6,03	16,8	16,22	1,98	20,42	20,48	
Без осадителя														
18(ο)		100,3	0,1434	0,204	25,94	28,44	11,35	8,71	22,24	14,79	2,09	13,49	16,33	
15(ο)		99,54	0,3978	0,223	29,10	37,15	4,3	31,53	9,48	16,6	1,65	14,45	15,18	
12(ο)		99,68	0,471	0,227	27,99	34,70	4,94	6,46	26,6	4,07	4,96	13,80	272,0	
9(ο)		109,01	0,318	0,229	24,45	27,80	9,83	8,32	31,3	27,54	1,9	16,60	11,73	
6(ο)		125,0	0,678	0,251	20,89	26,30	5,8	11,48	24,8	13,8	6,73	23,99	92,00	
3(ο)		104,7	0,363	0,221	26,43	32,06	5,95	9,55	18,76	18,62	2,09	22,91	17,20	
18(α)	52,09	107,74	0,0286	0,181	14,52	16,48	14,07	5,62	14,33	7,94	2,58	10,00	30,71	
18(β)	47,09	107,76	0,0032	0,132	14,01	16,52	13,97	4,79	19,85	5,13	2,28	8,91	31,10	
18(δ)	42,09	99,3	0,129	0,177	16,8	17,95	12,9	3,16	23,1	6,61	2,15	5,25	19,85	
18(ε)	37,09	102,71	0,0028	0,137	14,32	17,82	5,47	4,36	4,61	8,32	1,36	6,31	14,58	
18(ε)	32,09	99,44	0,1143	0,207	23,31	27,67	6,25	6,31	10,6	16,98	1,39	7,94	14,07	
18(ο)		100,3	0,1434	0,204	25,94	28,44	11,35	8,71	22,24	14,79	2,09	3,49	16,33	
3(α)	66,14	101,55	0,0936	0,206	15,68	16,90	16,12	8,51	18,43	11,09	2,02	8,51	19,66	
3(β)	61,14	119,12	0,0123	0,142	9,96	16,67	2,5	4,79	7,82	8,71	1,72	5,49	21,60	
3(δ)	56,14	100,51	0,132	0,229	17,25	19,05	12,53	6,03	16,8	16,22	1,98	20,42	20,48	
3(ε)	51,14	127,52	0,0078	0,138	13,15	18,37	4,64	4,07	17,65	10,72	1,97			
3(ε)	46,14	137,01	0,00069	0,109	14,10	19,14	5,73	3,59	21,5	8,91	1,62	2,14	58,90	
3(ο)		104,70	0,363	0,221	26,43	32,06	5,95	9,55	18,76	18,62	2,09	22,91	17,20	

Необходимо отметить также и то, что в случае исследованных блок-сополимеров для снижения равновесного модуля и для увеличения эластичности не обязательно получать пленки из дисперсии; эффект может быть достигнут получением пленок из раствора, состав которого отвечает точкам вблизи КНТ, но лежащим ниже этой кривой. Проведенное нами исследование показало, что эти точки, однако, не должны быть слишком удалены от КНТ.

Помимо релаксационных свойств представляло большой интерес исследовать кинетику набухания изучаемых блок-сополимеров, исходя из следующих предпосылок.

Ранее [10] одним из нас было высказано предположение, что процесс набухания напряженного полимера вызывает вырождение медленных релаксационных процессов. Чем более напряжен полимер, тем более быстрой кинетики и большей равновесной величины набухания можно ожидать, так как внутренние напряжения, действующие в полимере, облегчают разрушение межмолекулярных связей при проникновении в него молекул сорбата. При этом, если вырождаются большие времена релаксации, процесс набухания в напряженном полимере должен протекать быстрее, чем в ненапряженном. Проведенные нами опыты подтвердили это предположение. Нами были проведены эксперименты по исследованию кинетики набухания в бензоле образцов, полученных как из чистого растворителя при различной начальной концентрации полимера, так и из смеси растворителя и осадителя. Эксперименты проведены по методике, описанной в работе [11].

Оказалось, что для пленок, полученных из хорошего растворителя и характеризующихся существенной незавершенностью релаксационного процесса, скорость и величина равновесной степени набухания существенно выше, чем для пленок, полученных из дисперсий и менее напряженных (рис. 4). Следовательно, в напряженном полимере процесс набухания действительно приводит к вырождению больших времен релаксации, что находит свое отражение в кинетике набухания.

В целом, проведенное исследование процесса релаксации напряжения в образцах блок-сополимеров, полученных из растворяющей смеси различного состава, показало, что изменение условий формирования образцов является эффективным фактором регулирования комплекса свойств блок-сополимеров.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
24 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Коллоид. ж., 38, 643, 1976.
2. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Лакокрасочные покрытия и их применение, 1961, № 5, 19.
3. Shriram Bogrodia, Garth L. Wilkes, Polymer Materials Program, Department of Chemical Engineering, Princeton University, 1975, p. 101.
4. Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Высокомолек. соед., 6, 620, 1964.
5. В. И. Павлов, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1965, № 6, 15.
6. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 219, 2046, 1966.
7. А. Тобольский, Структура и свойства полимеров, «Химия», 1964.
8. Ф. Н. Нурмухаметов, В. Г. Дашевский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1976, 579.
9. Г. М. Бартенев, Н. М. Лялина, Высокомолек. соед., A12, 368, 1970.
10. П. И. Зубов, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1949.
11. А. А. Тагер, В. А. Каргин, Коллоид. ж., 10, 455, 1948.