

УДК 541.64 : 539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СИЛОВОГО РАЗМЯГЧЕНИЯ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
ПОЛИСТИРОЛ — ПОЛИБУТАДИЕН — ПОЛИСТИРОЛ**

Годовский Ю. К., Тарасов С. Г.

Методами деформационной калориметрии и малоуглового рассеяния рентгеновых лучей исследовано силовое размягчение бутадиен-стирольных термоэластопластов. На основе данных по изучению энергетического баланса процессов растяжение — сокращение показано, что в начальной области деформаций (до ~100%) размягчение сопровождается значительным увеличением внутренней энергии образца. Установлено, что размягчение связано с разрушением жесткой полистирольной фазы. Исследована способность термоэластопластов к восстановлению исходной структуры и механических свойств и показано, что эффект размягчения полностью обратим.

В последние годы интенсивно изучается новый класс полимерных материалов — термоэластопластов, представляющих собой блок-сополимеры типа АБА, где А — стеклообразный блок (содержание не более 40—50%), Б — эластомерный блок [1, 2]. Такие полимеры вследствие термодинамической несовместимости компонентов обладают четкой микрогетерогенной структурой, что определяет их основные физико-механические свойства [3]. Для термоэластопластов, как и для обычных наполненных эластомеров, наблюдается размягчение под действием нагрузки, т. е. при повторном растяжении полимера до одного и того же удлинения требуется значительно меньшее усилие по сравнению с первым растяжением. Несмотря на значительный объем исследований по механике блок-сополимеров и, в частности, по эффекту размягчения [4, 5] до сих пор остается невыясненным вопрос, происходит ли в результате размягчения изменение внутренней энергии образца или вся связанные с гистерезисом работа рассеивается в виде тепла, или, другими словами, связано ли первичное растяжение с переходом образца в новое энергетическое состояние. Таким образом, основная цель данного исследования — определение полного энергетического баланса процесса размягчения термоэластопластов и анализ на его основе возможных структурных изменений, сопровождающих этот процесс.

Использовали бутадиен-стирольные блок-сополимеры различного молекулярного строения. Полимер ДСТ-30* (молекулярная масса ~8·10⁴, весовое содержание связанныго стирола — 28,3%) имел линейное строение ПС — ПБ — ПС. В связи с повышенным интересом к так называемым «звездообразным» полимерам исследовали также термоэластопласти солпрен-406 и солпрен-411 (фирма «Phillips Petroleum Company», США), которые имели следующее строение [2]: четыре полибутадиеновые цепи, исходящие из общего центра, заканчивались блоками ПС. Весовое содержание ПС в солпрене-406 составляло 40%, в солпрене-411 — 30%.

Пленочные образцы для исследований готовили прессованием при 120° под небольшим давлением (5—10 кГ/см²). Известно, что механические свойства термоэластопластов существенно зависят от изотропности образца [3]. В связи с этим

* Синтезирован в Воронежском филиале ВНИИСК.

контроль за изотропностью осуществляли методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей по форме рефлекса. Для образцов солпрен-406 и солпрен-411 рентгеновские рефлексы имели форму кольца, что свидетельствовало об их изотропной структуре. Для ДСТ-30 прессованием не удалось получить изотропных пленок, поэтому пленочные образцы готовили медленным (в течение нескольких суток) испарением раствора полимера в бензole при комнатной температуре с последующей сушкой при оптимальных температурных условиях.

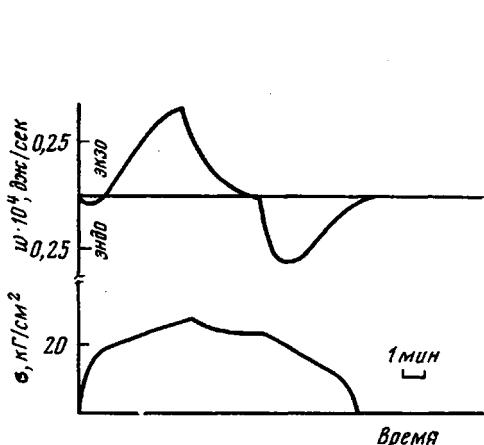


Рис. 1

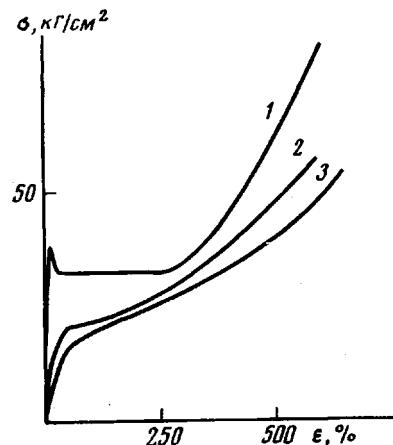


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы тепловых эффектов при нагружении и разгрузке солпрена-411
Рис. 2. Кривые растяжения термоэластопластов -- солпрен-406 (1), солпрен-411 (2)
и ДСТ-30 (3) при скорости деформаций 1 мм/сек

Исследование структуры термоэластопластов проводили при 20° на рентгеновской установке для изучения рассеяния под малыми углами [6], а также на дифрактометрической установке КРМ-1.

Исследование энергетических эффектов при деформации проводили на микрокалориметрической установке, которая представляла собой модифицированный вариант деформационного калориметра, описанного ранее [7]. Длину образцов варьировали от 10 до 60 мм. Все опыты проводили при постоянной температуре (20°). Эксперимент проводили следующим образом: образец растягивали с постоянной скоростью (11 мм/мин) до заданной деформации, затем растяжение прекращали и через некоторое время образец сокращали до нулевого напряжения. Форма регистрируемых экспериментальных кривых показана на рис. 1. Интегральные значения работы и теплоты определяли интегрированием соответствующих площадей. Точность определения тепловых эффектов и механической работы составляла ~2%. Воспроизводимость была несколько хуже — ~5%, что связано с трудностью воспроизведения всех параметров образца от опыта к опыту.

Кривые одноосного растяжения термоэластопластов, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о том, что силовые характеристики существенно зависят от содержания жесткой фазы. Особенности механотеплового поведения термоэластопластов рассмотрим на примере образца солпрен-411. Начальная область кривой растяжения, где напряжение практически линейно возрастает с деформацией, сопровождается поглощением тепла. Резкое замедление роста напряжения с увеличением деформации связано с изменением теплового эффекта на экзотермический, который сохраняется на протяжении всего дальнейшего развития больших деформаций в термоэластопластах. Сокращение образца, подвернутого большой деформации, сопровождается поглощением тепла. Таким образом, характер тепловых эффектов при деформации термоэластопластов качественно подобен механотепловому поведению как эластомеров, так и тепловым процессам, сопровождающим ориентационную вытяжку стеклообразных и кристаллических полимеров [8]. Это, по-видимому, является следствием того, что все эти механизмы проявляются в процессе больших деформаций термоэластопластов.

Зависимость работы и теплоты от деформации приведена на рис. 3. При малых деформациях рассеянная теплота несколько меньше работы, а при больших деформациях соотношение между ними меняется на противоположное. По мере развития больших деформаций появляются и начинают резко возрастать гистерезисные процессы в циклах растяжение – сокращение, являющиеся следствием силового размягчения образцов.

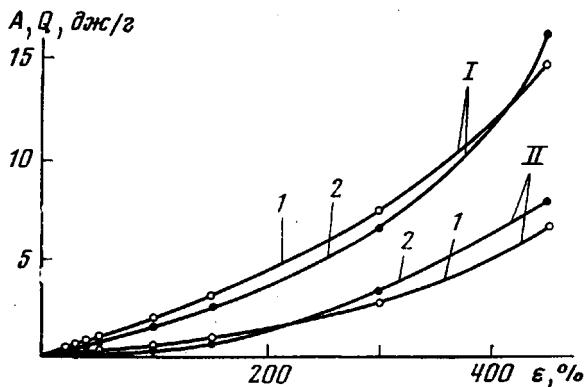


Рис. 3. Зависимость работы A (1) и теплоты Q (2) растяжения (I) и сокращения (II) солпрена-411 от степени удлинения

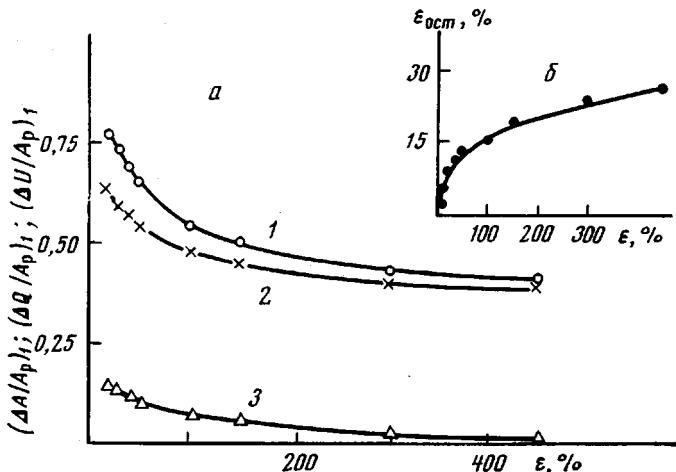


Рис. 4. Зависимость энергетических характеристик цикла растяжение – сокращение (а) и остаточной деформации в результате этого цикла (б) от степени удлинения солпрена-411: 1 – работа; 2 – теплота; 3 – внутренняя энергия

Энергетические характеристики этих гистерезисных эффектов были исследованы наиболее подробно.

Изменение внутренней энергии в результате циклов растяжение – сокращение оценивали на основании соотношения

$$\Delta U_i = \Delta A_i - \Delta Q_i = A_{p_i} - A_{c_i} - Q_{p_i} + Q_{c_i}, \quad (1)$$

где i – порядковый номер цикла; A_p и A_c – работа растяжения и сокращения соответственно; Q_p – тепло, выделяемое при растяжении, и Q_c – тепло, поглощаемое при сокращении.

В выражение для теплоты растяжения входит величина теплоты релаксации под нагрузкой, доля которой, однако, мала и поэтому ею в пер-

вом приближении можно пренебречь. В качестве основных энергетических характеристик использовали относительные значения $\Delta A/A_p$, $\Delta Q/Q_p$, $\Delta U/U_p$. Зависимости этих характеристик от степени растяжения приведены на рис. 4, а. Эти данные свидетельствуют о том, что в начальной области деформации (до $\sim 100\%$) размягчение связано со значительным увеличением внутренней энергии образца. С ростом деформации доля запасенной энергии монотонно падает практически до нуля в области деформации $\sim 400\%$.

Размягчение образца в результате цикла растяжение — сокращение сопровождается появлением остаточной деформации, существенно зависящей от исходной деформации. Соответствующая зависимость показана на рис. 4, б. Обращает на себя внимание тот факт, что основная доля необратимой деформации развивается при растяжении примерно до 100%,

Гистерезисные потери в последовательных циклах растяжение — сокращение

Цикл, №	Солпрен-411 $\epsilon = 150\%$		Солпрен-411 $\epsilon = 200\%$		Солпрен-406 $\epsilon = 300\%$	
	$\Delta A/A_p$	$\Delta Q/Q_p$	$\Delta A/A_p$	$\Delta Q/Q_p$	$\Delta A/A_p$	$\Delta Q/Q_p$
1	0,49	0,43	0,39	0,32	0,65	0,56
2	0,30	0,33	0,26	0,19	0,40	0,34
3	0,25	0,26	0,20	0,17	0,37	0,28
4	0,21	0,23	0,18	0,16	0,36	0,25
5	0,20	0,20	0,18	0,17	0,30	0,24
6	0,18	0,19	0,18	0,16	0,26	0,22

а дальнейшее увеличение деформации лишь незначительно повышает величину $\epsilon_{ост}$. Кривая накопления остаточной деформации качественно хорошо согласуется с зависимостью изменения внутренней энергии и это позволяет отнести повышение внутренней энергии при малых деформациях за счет структурных изменений, приводящих к появлению остаточной деформации. Возможные механизмы этого процесса будут рассмотрены далее.

Таким образом, с увеличением степени растяжения термоэластопласт размягчается все в большей степени. Однако оказалось, что размягчение, особенно до деформаций $\leq 200-300\%$, не заканчивается полностью в первом цикле растяжение — сокращение, а продолжается и в последующих циклах, если они проводятся до той же деформации, что и первый цикл. Результаты исследования влияния числа циклов на характер размягчения суммированы в таблице. Следует отметить, что с увеличением степени деформации число циклов, необходимых для полного размягчения, закономерно снижается.

Образец солпрен-406 обладает способностью к образованию шейки, локальное появление и развитие которой является причиной значительного рассеяния тепла в первом цикле. Из таблицы видно, что доля гистерезисных потерь при растяжении до полного перехода образца в шейку ($\sim 300\%$) составляет $\sim 0,60$. Во втором и последующих циклах растяжение проходит равномерно по всей длине образца, и доля невозвратной работы и рассеянного тепла постепенно снижается до постоянного уровня $\sim 0,20$, который является следствием обычных релаксационных процессов. Размягчение солпрена-411, растяжение которого уже в первом цикле проходит равномерно по всей длине, качественно подобно размягчению солпрена-406. Небольшие количественные различия в конечном уровне гистерезисных потерь могут быть связаны с различным содержанием жесткого блока. Данные для солпрена-411 показывают также, что в случае равномерного по всей длине образца размягчения уровень установив-

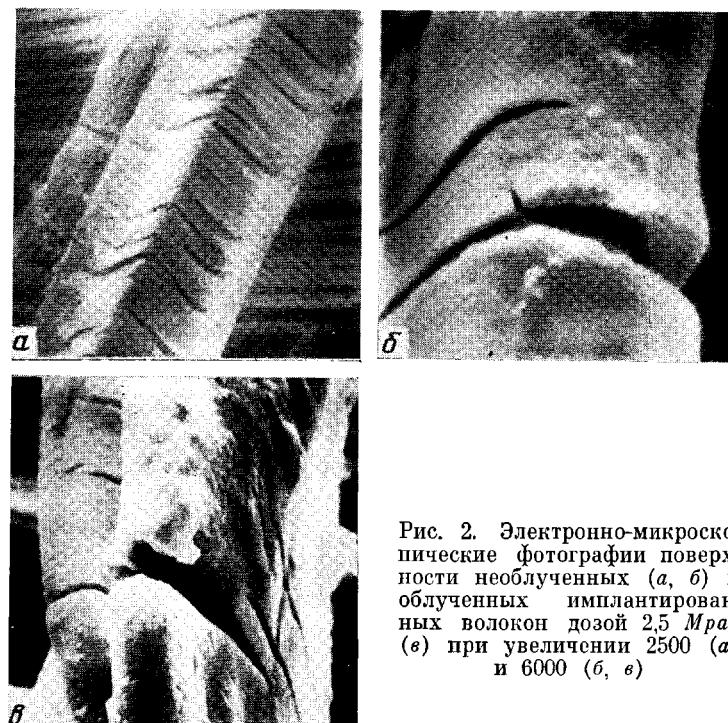


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии поверхности необлученных (а, б) и облученных имплантированных волокон дозой 2,5 Мрад (в) при увеличении 2500 (а) и 6000 (б, в)

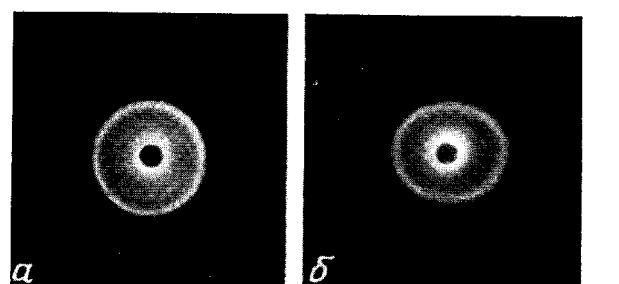


Рис. 6. Малоугловая рентгенограмма ДСТ-30 до (а) и после размягчения (б). Ось растяжения показана стрелкой

шихся в результате полного размягчения потерь не зависит от деформации.

Эффект размягчения термоэластопластов имеет свою особенность: по сравнению с наполненными (усиленными) эластомерами, эффект полностью обратим [5]. Это отличие представляет большой интерес для понимания структурных изменений, сопровождающих размягчение термоэластопластов, поскольку восстановление свойств происходит при температурах значительно ниже T_c жесткого блока. В связи с этим было исследовано восстановление свойств и структуры размягченных образцов. В качестве критерия восстановления механических свойств было выбрано отношение площади гистерезисной петли ΔA к соответствующей величине работы растяжения A_p . Опыты проводили на образцах соллпрен-406 в следующей последовательности: образец растягивали до полного перехода образца в шейку и сокращали, определяя в результате этого значения $(\Delta A/A_p)_I$, затем выдерживали при различных температурах в течение определенного времени, после чего проводили второй цикл размягчения, который характеризовали отношением $(\Delta A/A_p)_{II}$. На рис. 5 представлена зависимость отношения этих величин, характеризующего восстановление исходных механических свойств от времени. В качестве исходного было взято значение $(\Delta A/A_p)_{II}$ из отдельного опыта, в котором второй цикл следовал непосредственно за первым (таблица). В связи с этими данными нужно отметить, что при погружении размягченного образца в кипящую воду исходные свойства восстанавливались практически через несколько секунд, тогда как при -5° размягченное состояние образца сохранялось в течение 1,5 месяцев. На основании данных рис. 5 была оценена энергия активации процесса восстановления, которая оказалась равной 10,5 ккал/моль.

Наряду с изучением восстановления механических свойств изучалось также восстановление исходной периодической структуры, которую характеризовали параметрами малоуглового рентгеновского рефлекса, соответствующего определенному большому периоду в образце. Исходный кольцевой рефлекс в образце ДСТ-30, для которого период равнялся 220 Å, после размягчения трансформировался в эллипс (рис. 6 *), который с течением времени вновь приобретал форму правильного кольца. Дифрактометрическим методом показано, что выдержки в течение 10 суток при 20° достаточно для восстановления исходной формы рефлекса (рис. 7). Таким образом, время выдержки, достаточное для восстановления исходной структуры, хорошо коррелирует с данными по восстановлению механических свойств (рис. 5).

Рассмотрим теперь всю совокупность полученных экспериментальных данных. Выше уже отмечалось, что микрофаазовое расслоение в блок-сополимерах приводит к образованию четких надмолекулярных структур. В термоэластопластах каучукоподобный блок образует матрицу, в которой находятся домены жесткого блока. Их вид и взаимное расположение в первую очередь зависят от содержания жесткого компонента и молекулярных характеристик обоих компонентов, а также от объема, который занимает фаза жесткого блока в момент формирования структуры при получении



Рис. 5. Восстановление исходных механических свойств соллпрена-406 после размягчения при 100 (1), 50 (2), 20 (3) и -5° (4)

* См. вклейку к стр. 2120.

непосредственно исследуемых образцов. Растворение термоэластопластов сопровождается искажением формы доменов и нарушением их сплошности, следствием чего является размягчение полимера. Нам представляется, что полученные результаты по энергетическим эффектам при деформации термоэластопластов находятся в хорошем соответствии с этими представлениями. Для наблюдаемого в начальной области деформации эндотермического эффекта характерно следующее. Он в значительной мере обратим при деформациях 10–15%, и его величина существенно возрастает с увеличением содержания жесткой фазы. После первого цикла растворение — сокращение, приводящего к размягчению образца, этот эффект резко уменьшается, а в последующих циклах наблюдается его дальнейшее уменьшение до значений, лежащих на границе чувствительности калориметра.

Однако по мере восстановления механических свойств и структуры размягченных образцов восстанавливается и этот эндотермический эффект. Это указывает на его тесную связь с исходной микрогетерогенной структурой и можно полагать, что начальная стадия деформации (10–15%), где такой эффект обратим, подобна деформации твердых полимеров и каучуков до области инверсии. Однако данный вопрос требует отдельного исследования.

Изменение знака теплового эффекта при дальнейшем растворении обусловлено разрушением жесткой фазы, сопровождающимся при этом пластическими и вынужденно-эластическими деформациями с одновременным развитием каучукоподобной деформации эластомерной фазы. Поглощение тепла при последующем сокращении практически целиком обязано высокоэластическому характеру деформации мягкой фазы. Наблюдалася

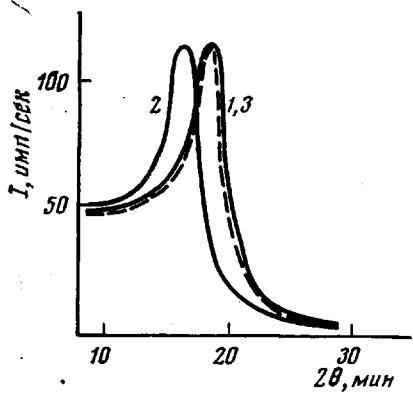


Рис. 7. Распределение меридиональной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов ДСТ-30:

1 — исходный образец; 2 — непосредственно после размягчения; 3 — через 10 суток после размягчения

после снятия напряжения остаточная деформация связана, по-видимому, с остаточной микродеформацией самих доменов, а также с некоторой остаточной ориентацией цепей. Исследования двулучепреломления и ИК-дихроизма в блок-сополимерах свидетельствуют о том, что при растворении происходит ориентация цепей в обеих фазах, которая частично сохраняется после снятия нагрузки [9, 10]. Возникновение искажений и неравновесных дефектов в доменах жесткой фазы в результате их пластической деформации и разрушения с одновременным частичным сохранением их сложного напряженного состояния является, по-видимому, основной причиной увеличения внутренней энергии полимера в циклах растворение — сокращение в области небольших (~100%) деформаций. По мере дальнейшего повышения степени растворения доминирующей становится высокоэластическая деформация мягкой фазы, усиленной, однако, жесткими доменами, так что работа и тепло высокоэластического растворения ПБ в блок-сополимерах оказываются в 5–10 раз выше, чем в обычных ненаполненных бутадиеновых и других эластомерах [8]. При увеличении растворения доля энергии, запасенной в жесткой фазе, в сравнении с работой растворения быстро снижается и при ~400% становится ничтожно малой.

Процессы размягчения термоэластопластов характеризуются ярко выраженной тиксотропией. Весьма примечательно, что процесс тиксотропного восстановления структуры и свойств, как показывает значение энергии активации этого процесса, имеет, по-видимому, диффузионный характер, несмотря на то, что он протекает в высоковязкой среде. Можно пола-

гать, что для коагуляции доменов и восстановления первоначальной жесткой фазы существенное значение имеет как вынужденно-эластический характер деформации доменов, так и образовавшаяся при разрушении исходной жесткой фазы новая поверхность.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 I 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства, модификация и применение термоэластопластов, под ред. Б. Б. Бобовича, ЦНИИИТЭЛегпром, 1975.
2. В. П. Юдин, В. П. Шаталов, С. И. Нестерова, Л. Я. Израйлит, А. Л. Малюгина, Я. М. Розиноер, В. Н. Радугина, Синтез, свойства и применение изопрен-стирольных и бутадиен-стирольных термоэластопластов, ЦНИИТЭНефтехим, 1975.
3. M. J. Folkes, A. Keller, In book The Physics of Glassy Polymers, London, 1973, p. 548.
4. S. L. Cooper, D. S. Huh, W. J. Morris, Industr. and Engng Chem. Product Res. and Development, 7, 248, 1968.
5. E. Pedemonte, A. Turturro, D. Dondero, Brit. Polymer J., 6, 277, 1974.
6. В. И. Герасимов, Д. Я. Цванкин, Приборы и техника эксперимента, 1969, № 5, 220.
7. Ю. К. Годовский, Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., A10, 1181, 1969.
8. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
9. E. Fisher, J. F. Henderson, J. Polymer Sci., C 26, 149, 1969.
10. J. C. West, J. T. Koberstein, A. Lilaonitkul, S. L. Cooper, Polymer Preprints, 16, 523, 1975.