

УДК 541.64:539.3

О РЕГУЛИРОВАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕСТКИХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

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

В широком интервале деформаций и температур изучены релаксационные свойства блок-сополимеров полистирола с полибутадиеном, содержащих большое количество полистирола. Обнаружено существенное влияние предыстории получения пленок из раствора и из дисперсии с различным содержанием селективного осадителя для жестких блоков на комплекс релаксационных свойств. Предложен принцип концентрационно-временной суперпозиции для обобщения релаксационных кривых блок-сополимеров. На основании проведенного исследования рекомендованы способы регулирования механических релаксационных свойств блок-сополимеров в широких пределах.

В настоящей работе изучено влияние предыстории получения пленок блок-сополимера ПС с полибутадиеном (ПБ), содержащего 62 вес.% ПС, на механические релаксационные свойства. Исследуемый образец имел характеристическую вязкость $[\eta] = 0,95 \text{ дL/g}$ в толуоле и молекулярную массу блоков 28 000 (ПС), 36 000 (ПБ) и 29 000 (ПС).

Для того чтобы подобрать состав среды, из которой можно было бы формовать пленочные образцы блок-сополимера, нами было проведено нефелометрическое титрование раствора блок-сополимера в бензоле изооктаном, являющимся селективным осадителем для ПС-блоков. При нефелометрическом титровании (нефелометр марки ФЭК-56) использовали растворы блок-сополимера различной концентрации (от 3 до 18%).

Кривая нефелометрического титрования, соответствующая точкам помутнения раствора, представлена на рис. 1 в координатах концентрация осадителя — концентрация полимера. Область, расположенная под кривой, соответствует истинному раствору, а область выше кривой — дисперсии. Для анализа влияния состава растворяющей смеси при формировании пленок на их релаксационные свойства провели две серии опытов*.

В первой серии опытов получали релаксационные кривые при деформации 400% для образцов, сформованных как из раствора в бензоле, так и из смеси бензола с изооктаном вплоть до образования дисперсии. Концентрации растворителя и осадителя соответствуют точкам *a*, *d*, *e*, *o*, *b* на рис. 1. Во второй серии опытов нами были получены кривые для образца, сформованного из смеси растворителя с осадителем, состав которой соответствует точкам *1–6*, лежащим на самой кривой нефелометрического титрования. Следовательно, в данном случае менялся как состав растворяющей смеси, так и концентрация полимера в растворе, но во всех случаях состав смеси соответствовал появлению дисперсии.

Кривые релаксации напряжения получали на динамометре типа Поляни с автоматической записью релаксирующего напряжения и с жесткой динамометрической системой, обеспечивающей поддержание строго постоянной деформации в опыте.

* Методика получения пленок изложена в работе [1].

Кривые релаксации напряжения первой серии опытов показывают, что образец, полученный из раствора, обладает наибольшей величиной как начального σ_0 , так и конечного напряжения σ_∞ . При прибавлении к системе осадителя σ_0 и σ_∞ плавно понижаются и лишь при формировании пленок из дисперсии релаксационные кривые практически совпадают. В этом смысле данные результаты отличаются от полученных ранее [1], где наблюдали резкий спад напряжения при прибавлении осадителя. Кривые релаксации напряжения для образцов, полученных из дисперсии, довольно существенно расходятся в зависимости от концентрации полимера. При получении пленок из концентрированного раствора (18%) величины начального и конечного напряжений существенно выше, чем у пленок, полученных из разбавленного раствора.

Для более детального анализа влияния состава среды при формировании пленок на параметры релаксационных процессов нами были проведены расчеты кривых релаксации напряжения двумя методами — по формуле Кольрауша и по методу Тобольского. В первом случае для расчета использовали уравнение

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

где σ_0 — релаксирующая часть напряжения; τ_p — время релаксации; σ_∞ — равновесное напряжение; k — дробный показатель степени времени; t — время.

Во втором случае

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

где E_i — дискретные значения модулей; $\tau_{p,i}$ — времена релаксации. Расчет по формуле Кольрауша проводили методом наименьших квадратов на ЭВМ по методике, изложенной в работе [2].

Таблица 1

Параметры уравнения Кольрауша для пленочных образцов блок-сополимера

Концентрация раствора, %	Количество осадителя, %	σ_0 , $\text{kG}/\text{см}^2$	τ , мин.	k	σ_∞ , $\text{kG}/\text{см}^2$
3% (α)	0	104,49	3,0789	0,339	63,47
3% (ϵ)	24,00	101,12	1,4682	0,310	53,66
3% (δ)	42,34	102,46	2,6331	0,264	41,99
3% (β)	47,34	103,32	0,2997	0,268	39,21
3% (α)	52,34	99,81	0,3741	0,257	35,99
На кривой нефелометрического титрования					
18% (θ)	23,72	126,33	1,8858	0,324	74,43
15% (θ)	32,61	104,12	3,5279	0,357	64,96
12% (θ)	37,03	113,99	1,9372	0,307	61,39
9% (θ)	42,06	111,85	1,4729	0,327	60,30
6% (θ)	45,35	101,66	2,0995	0,321	56,60
3% (θ)	47,34	99,68	0,3554	0,283	39,50

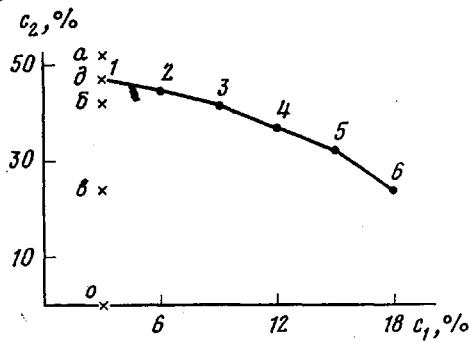


Рис. 1. Кривая нефелометрического титрования растворов блок-сополимеров ПС (62%) с ПВ в бензole изооктаном. Пояснения даны в тексте. C_1 — концентрация полимера, C_2 — изооктан

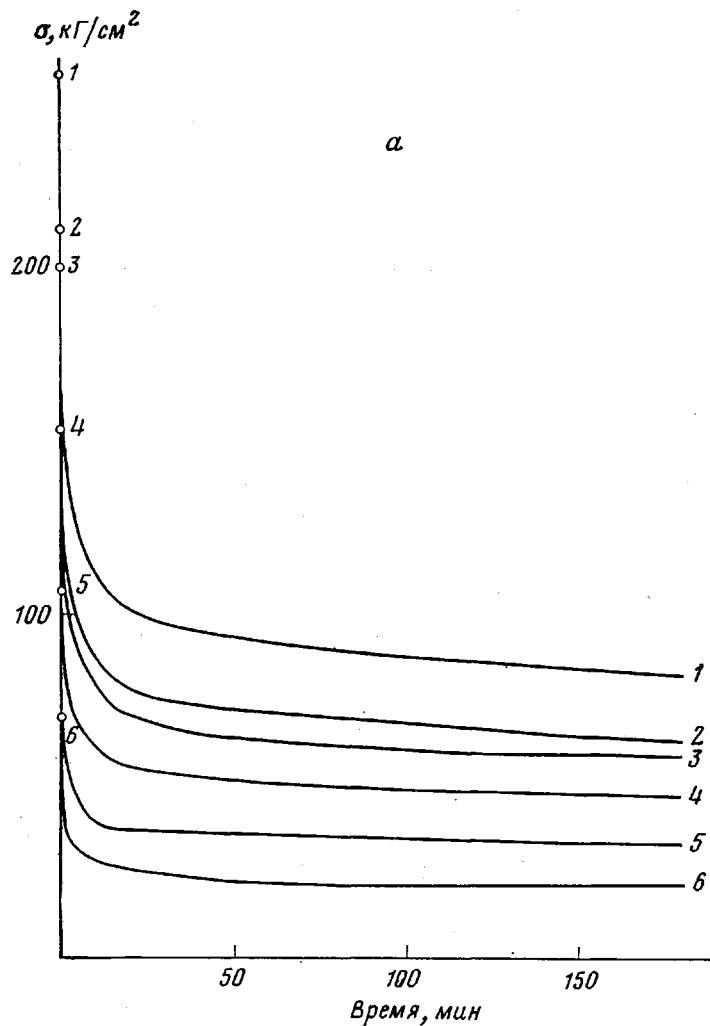


Рис. 2. Кривые релаксации напряжения для пленочных образцов блок-сополимера при $\varepsilon=400\%$, полученных из раствора (a) и из дисперсии (б)
 Температура, °С: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 50, 6 — 60; б: 1 — —30, 2 — —20,
 3 — —10, 4 — 0, 5 — 20, 6 — 30, 7 — 40, 8 — 50, 9 — 60,
 10 — 70, 11 — 80

Результаты расчета представлены в табл. 1. Как видно из этих данных, состав растворяющей среды при формировании пленок наибольшее влияние оказывает на время релаксации системы и на равновесное напряжение. При увеличении концентрации осадителя в системе время релаксации уменьшается на десятичный порядок, а равновесное напряжение понижается практически в два раза. Следовательно, если требуется получить полимерную систему, обладающую большой скоростью релаксации напряжения и малыми равновесными напряжениями, формование пленок из блок-сополимера ПС и ПБ следует проводить из дисперсии, и наоборот, если требуются более жесткие пленки с большими периодами релаксации и повышенными равновесными напряжениями, формование следует проводить из раствора в таком растворителе, который является общим для обоих блоков.

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что из дисперсии также можно получить пленки блок-сополимера с большими временами релаксации и равновесными напряжениями. Для этого нужен концентрированный

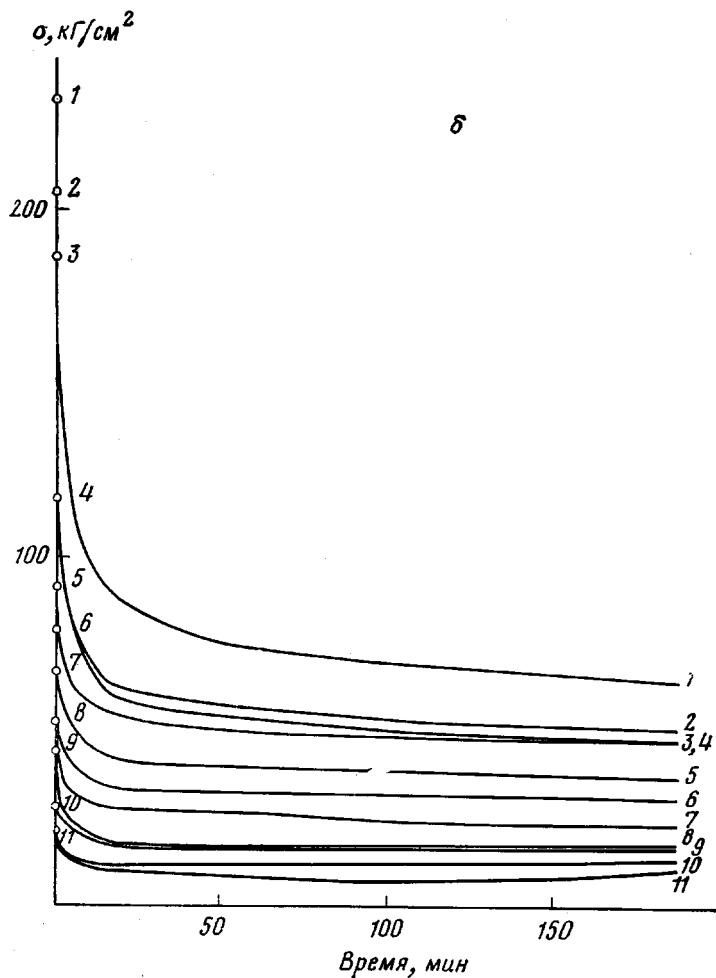


Рис. 26

раствор блок-сополимера. Следует заметить, что это справедливо при большой концентрации ПС-фазы в блок-сополимере.

Спектральный анализ релаксационных кривых для блок-сополимера показал, что для описания релаксации напряжения в данной системе при длительности релаксационного процесса 180 мин. достаточно 4–5 дискретных времен релаксации и модулей эластичности. При этом в отличие от времен релаксации, рассчитанных по уравнению Кольрауша, дискретные времена релаксации по Тобольскому не показывают какой-либо зависимости от состава растворяющей смеси. Дискретные модули упругости убывают с ростом концентрации осадителя.

Перейдем теперь к анализу влияния температуры и величины деформации на релаксационные свойства блок-сополимера, обогащенного ПС-фазой. Нами были получены кривые релаксации напряжения образцов, сформованных из раствора и из дисперсии, в широком интервале температур при малых (10%) и больших (400%) деформациях. Деформацию задавали со скоростью 0,962 мм/сек при больших и 0,32 мм/сек при малых ее значениях. На рис. 2 представлены кривые релаксации напряжения для образца блок-сополимера, полученного из 3%-ного раствора (а) и из дисперсии (б), при деформации 400 и 10%.

Прежде всего следует обратить внимание на то, что образцы блок-сополимера, сформованные из дисперсии, не разрушаются в процессе релаксации напряжения вплоть до температуры -30° , в то время как образцы,

полученные из раствора, обнаруживают такую способность только до температуры $+10^\circ$. Это связано с тем, что при действии селективного осадителя ПС-блоки принимают свернутые конформации, и узлы сетки, образованные такими блоками, оказывают меньшее влияние на проявление эластичности системы. Характерная особенность исследуемой системы состоит также и в том, что вопреки классической статистической теории высокоэластичности величина равновесного напряжения (модуля) не увеличивается с ростом температуры, а убывает. При этом понижение равновесного напряжения с температурой (рис. 3) не одинаково для образцов блок-сополимера с различной предысторией: образец, полученный из раствора, показывает более резкое убывание равновесного напряжения с ростом температуры, чем образец, полученный из дисперсии. Следовательно, ПС-блоки, образующие узлы сетки, в данной системе не играют роль пассивного «наполнителя», а принимают активное участие в формировании комплекса релаксационных свойств. С одной стороны, убывание равновесного напряжения с ростом температуры объясняется ускорением релаксации напряжения в самих ПС-блоках, которые начинают размягчаться при повышении температуры. В результате тепловое движение, стремящееся вернуть ориентированные полибутидановые фрагменты в равновесное состояние и повышающее равновесное напряжение, не играет основной роли, так как размягчение жестких блоков с по-

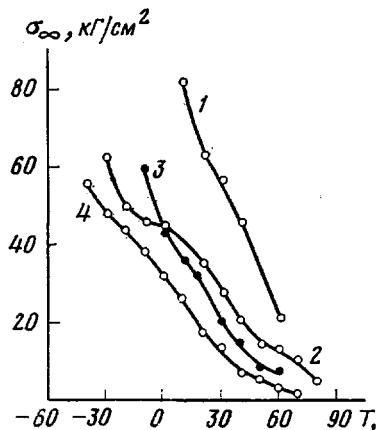


Рис. 3. Зависимости равновесных напряжений σ_∞ от температуры

Значения ε , %: 1, 2 — 400; 3, 4 — 10%; 1, 3 — образцы получены из раствора; 2, 4 — из дисперсии

вышением температуры вызывает ускорение релаксационных процессов. С другой стороны, этот процесс определяется конформационным состоянием жесткой (полистирольной) фазы. При получении образцов из раствора в хорошем растворителе ПС-блоки, как известно, агрегируются в более удлиненные образования, чем в случае получения образцов из дисперсии, образованной добавлением селективного для ПС-блоков осадителя. В этом случае они принимают свернутые конформации и агрегируются в сферические образования, обладающие наименьшей поверхностью. В результате влияние релаксационных процессов, происходящих в этих блоках при нагревании, будет меньшим, чем в первом случае, и кривые релаксации напряжения с ростом температуры располагаются весьма близко.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении релаксационных кривых, полученных при малых деформациях, хотя в этом случае влияние конформационного состояния ПС-блоков проявляется в меньшей степени. При этом интервал температур, в котором удалось провести испытание на релаксацию напряжения, оказался более широким. Все релаксационные кривые, снятые при разных температурах, также были рассчитаны нами по формуле Кольрауша и по методу Тобольского с получением дискретного спектра времен релаксации. Результаты расчета показывают, что время релаксации увеличивается с понижением температуры, причем на определенных участках температурных зависимостей t_p наблюдаются прямые, что позволяет вычислить температурный коэффициент процесса релаксации напряжения, который оказался равным 11,4 ккал/моль для образца, полученного из дисперсии и 18,3 ккал/моль для образца, сформированного из раствора. Полагая, что температурный коэффициент характеризует эффективную величину энергии активации релаксационного процесса, можно считать, что элементарные акты релаксации в случае получения образца из раствора связаны с преодолением

больших энергетических барьеров. Это вполне согласуется со всеми результатами, изложенными выше. При анализе температурных зависимостей τ_p , определяемых при малой деформации ($\varepsilon=10\%$), картина меняется: эффективная энергия активации релаксационного процесса при получении образцов из дисперсии и из раствора практически одинакова и составляет 5,2 ккал/моль. Следовательно, релаксация напряжения при малых деформациях проходит с преодолением небольших энергетических барьеров, совпадающих по величине с энергией межмолекулярного взаимодействия. Это вполне объяснимо, так как основной вклад в релаксацию напряжения вносит каучуковая фаза. По этой же причине эффективная энергия активации релаксационного процесса практически одинакова для образцов, полученных из дисперсии и из раствора.

В целом времена релаксации, определенные по уравнению Кольрауша, для образцов, полученных из раствора, всегда выше, чем для образцов, сформированных из дисперсии.

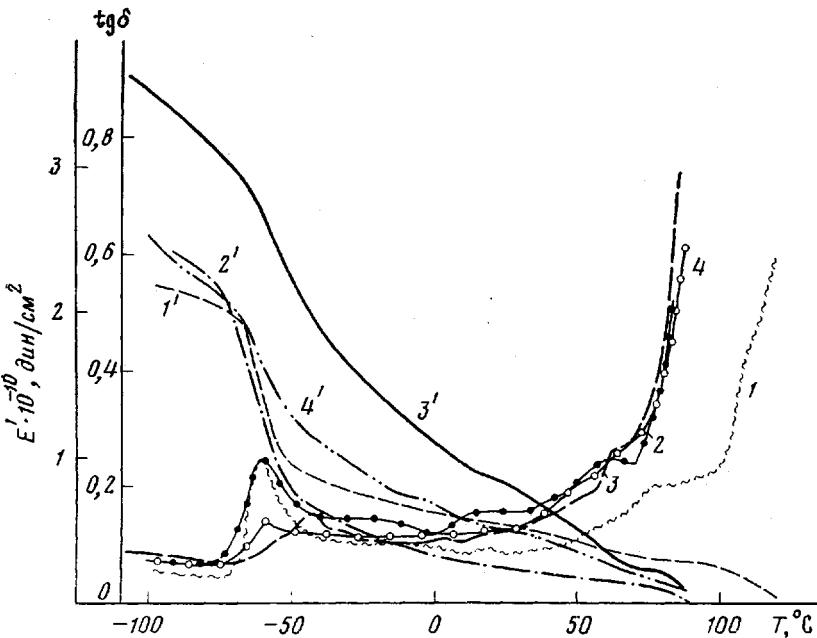


Рис. 4. Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ (1–4) и E' (1'–4'): 1, 2, 1', 2' — недеформированные образцы, сформованные из раствора (1, 1') и дисперсии (2, 2'); 3, 4, 3', 4' — деформированные на 400% образцы, сформованные из раствора (3, 3') и дисперсии (4, 4')

Следует обратить внимание на то, что температурные зависимости параметров релаксационного процесса, определенные по методу Тобольского, могут иметь аномальный характер, показывая увеличение времени релаксации с ростом температуры. Можно предположить, что причиной аномального поведения является структурная перестройка сетки, возникающая при начальной деформации. Такая перестройка, связанная с ориентацией гибких фрагментов сетки, а также образующих ее жестких узлов (при больших деформациях), может изменять характер молекулярного движения в системе при нагревании.

В связи с этим нами были определены динамические механические характеристики пленок блок-сополимера и найдены температурные зависимости тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и действительной части E' комплексного модуля упругости*. Опыты проводили при действии ма-

* Опыты по определению $\operatorname{tg} \delta$ были проведены О. Г. Никольским, которому авторы выражают благодарность.

лоамплитудных колебаний на частоте 110 гц как при отсутствии статической деформации, так и при ее наличии (400%). Иными словами, перед проведением динамических механических испытаний образец растягивали на 400% при комнатной температуре в зажимах прибора [3]. Далее образец охлаждали в термокриостате прибора до -120° и при последующем нагревании определяли температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и E' . Опыты проводили на образцах, полученных из раствора и из дисперсии. Результаты испытаний показаны на рис. 4.

Анализируя эти данные, можно сделать следующий вывод: в неориентированных образцах, полученных как из дисперсии, так и из раствора, низкотемпературный переход проявляется при -65° , что примерно соответствует расстекловыванию полибутадиеновой фазы. При этом максимум $\text{tg } \delta$ одинаков по величине для обоих образцов. В области плато на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ в высокоэластическом состоянии величина динамического модуля для образца, полученного из раствора, выше чем для образца, сформованного из дисперсии, а $\text{tg } \delta$ во всей этой области ниже.

Попутно можно заметить, что образцы из блок-сополимеров с повышенной демпфирующей способностью (большим значением $\text{tg } \delta$) следует получать из дисперсии.

Высокотемпературный переход, проявляющийся в резком возрастании $\text{tg } \delta$ с ростом температуры, также оказывается зависимым от предыстории получения образцов. Если образец сформован из раствора в растворителе, который является хорошим для обоих блоков, высокотемпературный переход практически соответствует температуре стеклования ПС. Если же ПС-блоки «осаждены» селективным осадителем (образец, полученный из дисперсии), специфика таких блоков проявляется в меньшей степени, и температура перехода, связанного с размягчением системы в целом, заметно понижается.

Ориентация образца меняет картину механического поведения в условиях динамических испытаний. Образец, полученный из раствора, после ориентации обнаруживает существенное увеличение температуры максимума тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta_{\max}$, причем интенсивность перехода (высота $\text{tg } \delta_{\max}$) существенно понижается по сравнению с неориентированным образцом. Ориентированный образец, сформованный из дисперсии, обнаруживает низкотемпературный переход в той же области, что и неориентированный, но при этом интенсивность перехода существенно меньше.

Эти экспериментальные факты обусловлены, по-видимому, тем, что узлы сетки, образованные ПС-блоками, не играют роль пассивного наполнителя, а принимают активное участие в проявлении комплекса релаксационных свойств. При ориентации образца, в котором ПС-блоки имеют более удлиненную форму, ПБ-фрагменты приобретают большую жесткость вследствие увеличения межмолекулярного взаимодействия и большей площади контакта с ПС-доменами. Низкотемпературный максимум смещается в сторону более высоких температур. Если же ПС-блоки свернуты (вследствие прибавления селективного осадителя при формировании пленки), их влияние на ПБ-фрагменты при ориентации существенно меньше. Положение низкотемпературного максимума остается тем же, но понижается его интенсивность. При этом модуль упругости ориентированного образца, полученного из раствора, существенно выше величины E' для остальных образцов.

Перейдем теперь к обобщению релаксационных кривых, снятых при различных температурах. Обобщение будем проводить с привлечением принципа температурно-временной суперпозиции. Для этого кривые релаксации напряжения были перестроены в координатах $\lg \sigma - \lg t$, и приведение осуществлялось путем сдвига каждой кривой вдоль оси $\lg t$. За температуру приведения была принята температура $T_0 = 20^{\circ}$. На рис. 5 показаны обобщенные кривые релаксации напряжения для образцов,

сформованных из дисперсии и из раствора, причем релаксационные кривые получены как при малых (10%), так и при больших (400%) деформациях. Обобщенные кривые для образцов, сформованных из раствора, расположены существенно выше, чем для образцов, полученных из дисперсии. Это справедливо как при малой, так и при большой деформации и означает, что образцы, полученные из раствора, релаксируют гораздо медленнее и являются более жесткими во всем возможном интервале тем-

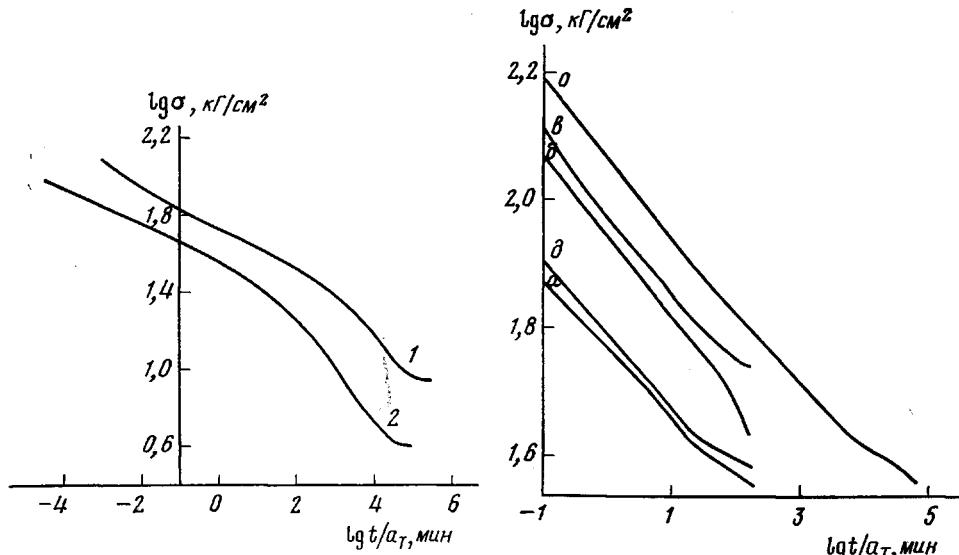


Рис. 5

Рис. 5. Обобщенные релаксационные кривые, полученные при деформации 10%: 1 – образец, сформованный из раствора, 2 – из дисперсии

Рис. 6. Исходные и обобщенная кривые релаксации напряжения пленок, полученных при разной концентрации селективного осадителя, $\epsilon=400\%$. Обозначения соответствуют точкам на рис. 1

ператур или эквивалентных им длительностей релаксационного процесса, чем образцы, сформованные из дисперсии. Более того, обобщенные кривые, полученные для этих образцов при малой деформации (10%), существенно расходятся в области высоких значений $\lg t/a_t$. Следовательно, при повышении температуры или увеличении длительности наблюдения релаксационные процессы в образцах, полученных из дисперсии, завершаются более интенсивно. Поэтому на практике, например при формировании покрытий, этим обстоятельством можно воспользоваться для снятия внутренних напряжений.

В области малых деформаций зависимости $\lg a_t$ от $(T-T_0)$ являются практически линейными, т. е. описываются соотношением

$$\lg a_t = A(T - T_0) \quad (3)$$

Для образца, полученного из раствора $A=0,0875$, из дисперсии – $A=0,0675$.

При больших деформациях (400%) температурная зависимость фактора сдвига хорошо подчиняется уравнению Вильямса – Лэндела – Ферри

$$\lg a_t = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (4)$$

с параметрами $C_1=4,57$; $C_2=98,7$ (для образца, полученного из раствора) и $C_1=11,4$; $C_2=150,6$ (для образца, сформованного из дисперсии).

Таким образом, имеется существенное различие в константах уравнения Вильямса — Лэндела — Ферри для образцов с одинаковым химическим составом, но разной надмолекулярной структурой.

Выше было отмечено, что изменением концентрации осадителя в формующей смеси можно достигать такого же эффекта в проявлении релаксационных свойств, как при изменении температуры. Представлялось интересным дать этому явлению количественную оценку.

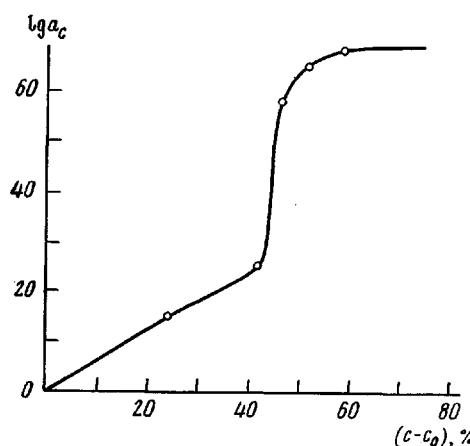


Рис. 7. Зависимость $\lg a_c$ от $(c - c_0)$. Пояснения даны в тексте

менной суперпозиции. На рис. 7 показана зависимость логарифма фактора сдвига $\lg a_c$ от разности между концентрацией приведения c_0 и исследуемой концентрацией осадителя c (в нашем случае эта разность представляет собой просто концентрацию c , поскольку $c_0=0$).

На рис. 6 показаны релаксационные кривые в координатах $\lg \sigma - \lg t$ для образца блок-сополимера с содержанием ПС 62% для пленок, полученных из 3%-ного раствора различного состава (деформация составляла 400%). Эти кривые путем сдвига вдоль оси $\lg t$ хорошо совмещаются с образованием обобщенной кривой, приведенной к концентрации осадителя, равной нулю. Таким образом, наряду с принципом температурно-временной суперпозиции можно сделать вывод о выполнимости принципа концентрационно-временной суперпозиции.

Таблица 2

Параметры уравнения Кольрауша для пленок блок-сополимера, полученных из растворителей с различными значениями β^*

Образец, №	Растворитель	δ (вычислено)	δ [6] (найдено экспериментально)	σ_0 , кГ/см ²	τ , мин.	k	σ_∞ , кГ/см ²
$\varepsilon=10\%$							
1	Диоксан	10,8	10,0	103,35	0,7371	0,253	54,52
2	Тетрахлорэтан	10,3	9,7	100,77	0,2309	0,214	36,71
3	Хлороформ	8,7	9,3	117,07	0,0501	0,179	31,11
4	Бензол	9,3	9,1	99,74	0,3173	0,262	33,78
5	Толуол	8,9	8,9	118,49	0,0146	0,147	29,63
6	Четыреххлористый углерод	7,8	8,6	100,13	0,1602	0,209	28,25
7	Циклогексан	7,9	8,2	99,38	0,1721	0,224	33,61
8	Метилциклогексан		7,8	99,69	0,1081	0,209	24,98
$\varepsilon=400\%$							
9	Диоксан	10,8	10,0	100,66	1,0591	0,330	54,19
10	Тетрахлорэтан	10,3	9,7	98,92	1,0456	0,286	51,74
11	Хлороформ	8,7	9,3	105,29	1,1958	0,294	55,72
12	Бензол	9,3	9,1	104,49	3,0790	0,339	63,47
13	Толуол	8,9	8,9	104,09	1,6568	0,309	58,68
14	Четыреххлористый углерод	7,8	8,6	101,76	1,7203	0,294	54,78
15	Циклогексан	7,9	8,2	101,09	1,6102	0,306	55,79
16	Метилциклогексан		7,8	103,31	1,4849	0,299	44,96

* Концентрация полимера 3%.

Зависимость $\lg a_e$ от $(c - c_0)$ имеет весьма характерный вид (рис. 7): на начальном участке величина $\lg a_e$ плавно увеличивается с ростом $(c - c_0)$, затем в узком интервале концентраций наблюдается резкий скачок $\lg a_e$ с последующим запределиванием. Следовательно, влияние концентрации осадителя при формировании пленки на релаксационные свойства блок-сополимера проявляется таким образом, что существует некоторая критическая концентрация c_{kp} , при которой наступает резкое ускорение релаксационных процессов. В данном случае $c_{kp}=43-45\%$. Аналогичный результат получен при анализе релаксационного поведения блок-сополимера, содержащего меньшее количество ПС-фазы (30%).

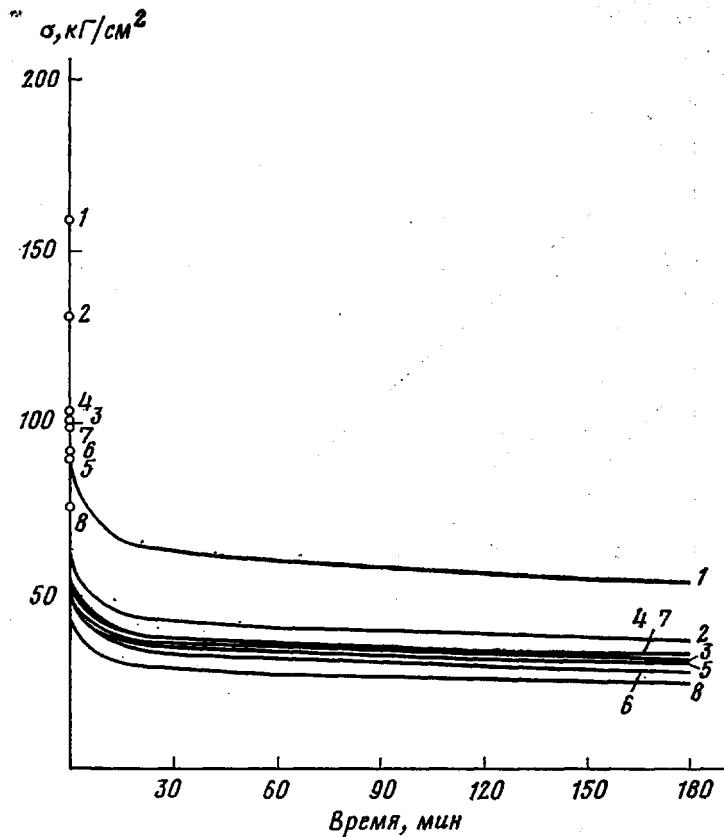


Рис. 8. Кривые релаксации напряжения пленок блок-сополимера, сформованных из различных растворителей ($\varepsilon=10\%$). Здесь и на рис. 9 номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

Регулирование свойств пленок блок-сополимеров можно осуществлять не только изменением состава растворяющей среды путем прибавления селективного осадителя, но также путем формования пленки из однокомпонентных растворителей, обладающих различной плотностью энергии когезии, причем сравнение величин плотности энергии когезии растворителя и блок-сополимера следует проводить отдельно для каждого из его компонентов. Рассмотрим это на примере блок-сополимера, содержащего 62% ПС. Формование пленок этого образца проводили в серии растворителей, обладающих существенно различной величиной плотности энергий когезии. Указанные растворители приведены в табл. 2, где представлены также экспериментальные и расчетные значения параметров растворимости δ .

Согласно [4]

$$\delta^2 = \text{ПЭК}^* = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum_i \Delta V_i}, \quad (5)$$

где ΔE_i^* – вклады в энергию когезии для различных атомов и типов межмолекулярных взаимодействий (в расчете на повторяющееся звено); N_A – число Авогадро; ΔV_i – вандерваальсовы объемы атомов, входящих в повторяющееся звено.

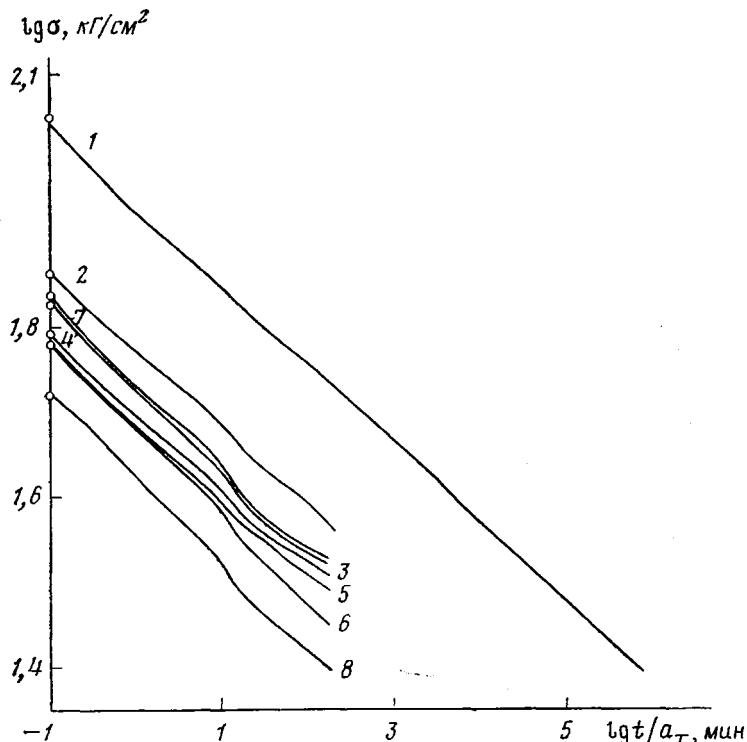


Рис. 9. Исходные и обобщенная кривые релаксации напряжения образцов, сформованных из различных растворителей ($\varepsilon=10\%$)

Величины E_i^* и ΔV_i , необходимые для расчета, были заимствованы нами из работ [4, 5]. Для ПС-блока расчетная величина δ составляет $9,1 \text{ (кал}/\text{см}^3)^{1/2}$, а для ПБ-блоков (при наличии 1,4-присоединения) $\delta=7,5 \text{ (кал}/\text{см}^3)^{1/2}$.

Из табл. 2 видно, что выбранные нами растворители практически полностью перекрывают диапазон δ для обоих блоков. Из указанных в таблице растворителей были приготовлены пленки, которые испытывали на релаксацию напряжения при малых (10%) и больших (400%) деформациях. В результате получили серии релаксационных кривых при комнатной температуре, которые показывают существенную зависимость релаксационного поведения от плотности энергии когезии растворителя, из которого сформована пленка. В области малых деформаций (рис. 8) кривые релаксации напряжения смещаются вверх при увеличении δ растворителя. Наиболее низкие равновесные напряжения (а также начальные напряжения) характерны для пленок, полученных из метилциклогексана. Величина δ для этого растворителя наиболее близка к величине δ для ПБ-блоков, структура

* Плотность энергии когезии.

которых формируется в условиях, обеспечивающих наибольшее сродство полимера к растворителю. Поскольку в области малых деформаций релаксационный процесс не осложнен ориентационными явлениями, каучукоподобная фаза играет существенную роль в кинетике релаксации, о чем свидетельствуют также эксперименты, описанные выше. Это и приводит к наибольшему спаду напряжения и завершенности релаксационных процессов для такой системы. Повышение плотности энергии когезии растворителя вплоть до величины, характерной для ПС-блоков или превышающей ее, приводит к значительному росту как начальных, так и равновесных напряжений. Таким образом, изменения растворяющую среду, можно существенно регулировать релаксационные свойства блок-сополимера, как понижая, так и увеличивая величину равновесных напряжений, т. е. регулировать степень завершенности релаксационного процесса. Для анализа указанной закономерности нами был использован принцип приведения, согласно которому изменение величины

δ растворителя, из которого формуется пленка, оказывает такое же влияние на релаксирующую напряжение, как увеличение длительности релаксации. Для осуществления этого принципа и доказательства его применимости к данной системе релаксационные кривые были перестроены в координатах $\lg \sigma - \lg t$ (каждая кривая соответствует своему значению δ). Далее релаксационные кривые были сдвинуты вдоль оси $\lg t$ и совмещены с получением обобщенной кривой; приведение осуществляли к величине δ_0 , характерной для диоксана (рис. 9). Обобщенная кривая позволяет прогнозировать релаксационное поведение образцов блок-сополимеров, сформированных из различных растворителей. Зависимость фактора сдвига $\lg a_\delta$ от $(\delta - \delta_0)$ показана на рис. 10. Она свидетельствует о резком изменении фактора сдвига при увеличении плотности энергии когезии растворителя. Следует заметить, что равновесные напряжения, которые ранее при получении пленок из раствора в бензole были наиболее высокими, можно увеличить еще при получении пленки из растворителей с большим значением δ .

Таким образом, проведенное нами исследование механического (релаксационного) поведения блок-сополимеров показало широкие возможности регулирования их релаксационных свойств, зависящих от предыстории формирования пленочных образцов из раствора. Одновременно становится очевидным, что исследование релаксационных свойств позволяет сделать определенные выводы об активности жестких частиц, образованных ПС-доменами, играющими роль усиливающего наполнителя.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
29 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, Т. А. Андрющенко, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A19, 2738, 1977.
2. Ф. Н. Нурмухаметов, В. Г. Дащевский, А. А. Аскадский, Г. Л. Слонимский, Механика полимеров, 1976, 579.
3. А. А. Аскадский, Ю. И. Матвеев, Ф. Н. Нурмухаметов, Г. Л. Слонимский, Б. Д. Тартаковский, Механика полимеров, 1975, 340.
4. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1004, 1977.
5. А. А. Аскадский, Успехи химии, 46, 1122, 1977.
6. J. L. Gardon, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, N. Y., 1965, v. 3, p. 853.

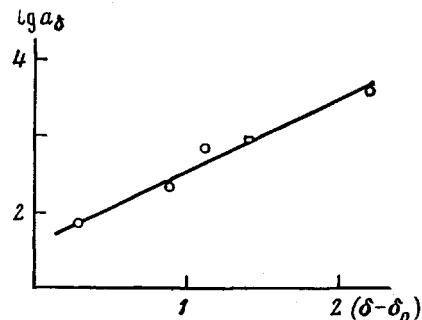


Рис. 10. Зависимость фактора сдвига $\lg a_\delta$ от $(\delta - \delta_0)$. Пояснения в тексте

**ON REGULATION OF MECHANICAL PROPERTIES
OF RIGID BLOCK COPOLYMERS**

Andryuschenko T. A., Askadskii A. A., Zubov P. I.

Summary

Within the wide range of deformations and temperatures the relaxation properties of polystyrene-polybutadiene block copolymers containing a big amount of polystyrene, were studied. It was found that for rigid blocks, the complete set of relaxation properties essentially depends upon the prehistory of the films casted from solution and dispersion, with the various content of selective precipitant. It was suggested the time-concentration superposition principle that allows generalize the relaxation dependences of the block copolymers. On the basis of the investigation, the methods were recommended that give a possibility to widely regulate the mechanical relaxation properties of the block copolymers.
