

УДК 541.64:536.7:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ
ДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ**

Тарасов С. Г., Годовский Ю. К.

На основе данных по термодинамике деформации (до ~10%) термоэластопластов строения полистирол — полибутадиен — полистирол проведен анализ влияния на термоэластичность таких факторов, как соотношение компонентов, термодинамическое качество растворителя, анизотропия надмолекулярной структуры и силовое размягчение. Показано, что морфология стеклообразной полистирольной фазы является определяющим фактором в термоэластическом поведении данных систем.

Образующаяся в результате микрофазового разделения доменная структура блок-сополимеров типа стирол — диен — стирол обуславливает появление необычных свойств, среди которых особенно выделяется их поведение при механической деформации [1, 2]. Исследование таких блок-сополимеров с содержанием стирольного компонента 20–40% (термоэластопластов) показывает, что характер деформации сложным образом зависит от их морфологии, которая в свою очередь определяется такими

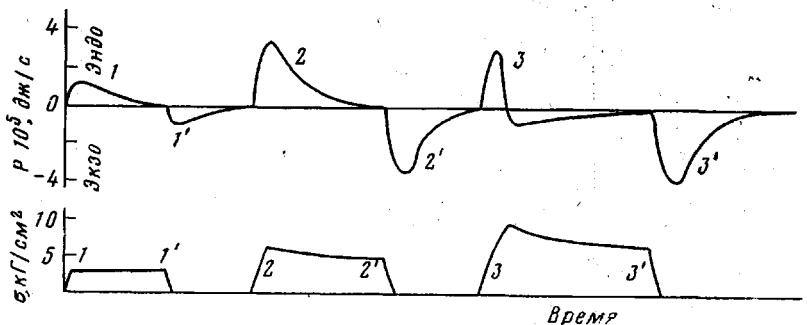


Рис. 1. Термограммы тепловых эффектов при малых деформациях ДСТ-30:
1—3 — нагрузка, 1'—3' — разгрузка; удлинение $\varepsilon_1 \sim 2\%$, $\varepsilon_2 \sim 4\%$, $\varepsilon_3 \sim 6\%$; σ — механическое напряжение, P — тепловая мощность

факторами, как соотношение компонентов, условия получения образца и его термомеханическая предыстория [2, 3]. Поскольку упругость и деформируемость компонентов системы существенно различаются, по мере развития деформации вклад каждого компонента меняется. Поэтому важнейшей проблемой в изучении механизма деформации таких систем является выяснение роли каждой из фаз в упругом поведении материала.

Данная работа посвящена изучению влияния основных факторов, определяющих морфологию бутадиен-стирольных термоэластопластов, на упругие свойства при малых деформациях. В работе использован не применявшаяся до сих пор для этих целей термодинамический анализ упругого поведения на основе данных деформационной калориметрии.

В работе использованы линейный блок-сополимер ДСТ-30 строения стирол – бутадиен – стирол ($M \sim 8 \cdot 10^4$, содержание стирола 33,7%) и «звездообразные» блок-сополимеры Солпрен-411 и Солпрен-406 (фирма «Филлипс», США). Макромолекулы последних состояли из четырех лучей строения полибутадиен – полистирол, склоняющихся свободными полибутадиеновыми концами в одну точку. Содержание стирола в Солпрене-411 составляло 33%, в Солпрене-406 – 39,7%.

Пленочные образцы готовили медленным (в течение нескольких суток) испарением растворов полимеров в различных растворителях (бензол, хлорбензол, n -гептан, ТГФ) при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса при 70°.

Методика получения анизотропных образцов и исследования надмолекулярной структуры блок-сополимеров методом малоуглового рассеяния рентгеновых лучей описаны в работе [3]. Анизотропные образцы имели «моноцисталлическое» строение: полистирольные цилиндры образовывали в полибутадиеновой матрице гексагональную упаковку с периодом 255 Å.

Изучение термодинамики упругого растяжения проводили на микрокалориметрической установке при 20° [4]. Методика проведения экспериментов состояла в следующем. Образец длиной 50–60 мм растягивали в калориметре с постоянной скоростью 11 мм/мин до заданной деформации, затем растяжение прекращали и через некоторое время, необходимое для полной релаксации теплового эффекта, проводили сокращение до исходного состояния. При этом происходила одновременная регистрация механического напряжения в зависимости от деформации и тепловых эффектов, что позволяло определять величину работы и теплоты упругого растяжения и сокращения интегрированием соответствующих площадей. Точность определения тепловых эффектов и работы составляла 2%.

На рис. 1 приведены типичные экспериментальные зависимости напряжение – время и соответствующие тепловые эффекты. На начальных стадиях растяжение образца сопровождается поглощением тепла, а сокращение – его выделением. По мере растяжения зависимость между напряжением и деформацией становится нелинейной и одновременно на эндотермический эффект упругого растяжения накладывается экзотермический эффект, связанный с изменением механизма деформации.

Влияние содержания жесткой фазы на термодинамику деформации. Деформационно-прочностные параметры термоэластопластов в значительной степени зависят от содержания стеклообразного компонента [1, 5, 6].

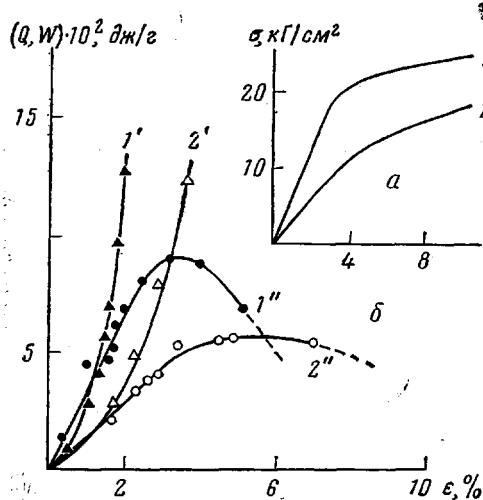


Рис. 2. Кривые растяжения Солпрена-406 (1) и Солпрена-411 (2) (а) и соответствующие деформационные зависимости работы W (1', 2') и теплоты Q (1'', 2'') (б)

Особенно ярко эта зависимость проявляется на начальных стадиях деформации, где модуль упругости образца резко возрастает с увеличением содержания жесткой фазы. Это отчетливо видно для исследованных нами блок-сополимеров из зависимостей напряжение – деформация, приведенных на рис. 2, а. На рис. 2, б изображены зависимости механической работы и теплоты от деформации. Величина работы упругого растяжения резко возрастает с деформацией, и чем выше содержание стирола в термоэластопласте, тем больше величина работы. Точно так же тепловые эффекты упругого растяжения Солпрена-406 превышают соответствующие значения для Солпрена-411. Однако если с растяжением величина механической работы неуклонно возрастает, то

эндотермические тепловые эффекты деформации при некотором удлинении сменяются на эффекты противоположного знака. Дальнейшее растяжение термоэластопласта теперь уже сопровождается выделением тепла. Величина деформации, при которой на эффект поглощения тепла накладывается эффект тепловыделения, зависит от содержания стирола и для Солпрена-406 составляет 2–3%, для Солпрена-411 – 4–5%.

Наблюдаемое механотепловое поведение образцов, по-видимому, является отражением их внутренней структуры. Доменная структура изучаемых термоэластопластов образована стеклообразными частицами полистирола и каучукоподобным полибутадиеном. Ввиду различного физического состояния компонентов характер взаимной упаковки доменов оказывает решающее влияние на физико-механические свойства термоэластопластов. Очевидно, что переход к системе с более высоким содержанием стирола значительно усиливает систему. Поэтому для Солпрена-406 деформационная зависимость величины механической работы (рис. 2, б) проходит несколько выше. Тепловой эффект деформации более жесткого образца также превышает значение для менее жесткого. Однако тепловой эффект более сложным образом зависит от деформации и определяется не только модулем упругости образца, но и термическим коэффициентом линейного расширения [4].

Снижение величины эндотермического эффекта при некотором удлинении и переход к экзотермическому эффекту (рис. 1 и 2, б) связаны с разрушением междоменных связей и переносом напряжения на эластомерную матрицу [6]. Такой переход, естественно, более заметен в жестком образце, где деформация полистирольной фазы дает более высокий вклад в общий механизм деформации. По этой же причине, по-видимому, в жестком образце он начинается несколько раньше. Таким образом, соотношение компонентов в блок-сополимере существенно влияет на величину энергетических характеристик упругой деформации.

Влияние типа растворителя на термоэластичность пленок. Вопрос о роли качества растворителя, который использовали для получения пленок термоэластопластов, неоднократно рассматривался в литературе [1, 2, 7–11], но единого представления о тонких деталях механизма этого влияния пока не существует. Наиболее обоснованным является представление, согласно которому жесткость образца решающим образом зависит от селективности растворителя, формирующего более или менее «протяженную» сеть полистирольной фазы [7], или, другими словами, термодинамическое качество растворителя определяет, какая фаза последней выйдет из раствора и сформирует непрерывную фазу [8].

Исходя из этих представлений было изучено влияние термодинамического средства растворителя на термоэластические свойства термоэластопластов. Была исследована упругая деформация пленок ДСТ-30, отлитых из растворов в четырех растворителях с различным средством по отношению к компонентам термоэластопласта. На рис. 3 представлены деформационные зависимости теплоты и механической работы упругих деформаций для пленок, полученных из растворов в ТГФ, бензоле, хлорбензоле и *n*-гептане. Зависимость работы W от величины деформации для всех образцов имеет однотипный характер, причем наибольшее значение работа упругой деформации принимает для пленок, полученных из растворов в ТГФ. Эндотермические эффекты упругого растяжения Q (рис. 3) линейно зависят от величины деформации, но при некотором удлинении на этот эффект накладывается дополнительный экзотермический эффект, причем степень удлинения, при которой начинается этот переход, неодинакова для разных пленок. Подобная картина для термоэластопластов с различным содержанием стирола описана выше.

Зависимость величины теплового эффекта Q от деформации ϵ и напряжения σ может быть представлена [4] уравнениями

$$Q = \beta TE\epsilon \quad (1)$$

$$Q = \beta T\sigma, \quad (2)$$

где β – термический коэффициент линейного расширения недеформированного образца, T – абсолютная температура, E – модуль упругости.

Уравнение (2) позволяет на основании зависимости теплоты от напряжения σ оценить коэффициенты линейного расширения пленок, полученных из различных растворителей. Данные в соответствии с уравнением (2) приведены на рис. 4, где представлены абсолютные значения теплот деформации. Для того чтобы избежать влияния релаксационных эффектов и вынужденно-эластических деформаций, взяты данные, полученные при сокращении образцов. Можно видеть, что термодинамическое качество растворителя оказывает существенное влияние на коэффициент линейного расширения. Данные рис. 3 и 4 позволяют определить величины β и E и сравнить их (рис. 5). Эти данные свидетельствуют о том, что наименьшим коэффициентом расширения обладают пленки, отлитые из раствора в ТГФ, причем значение β для них приближается

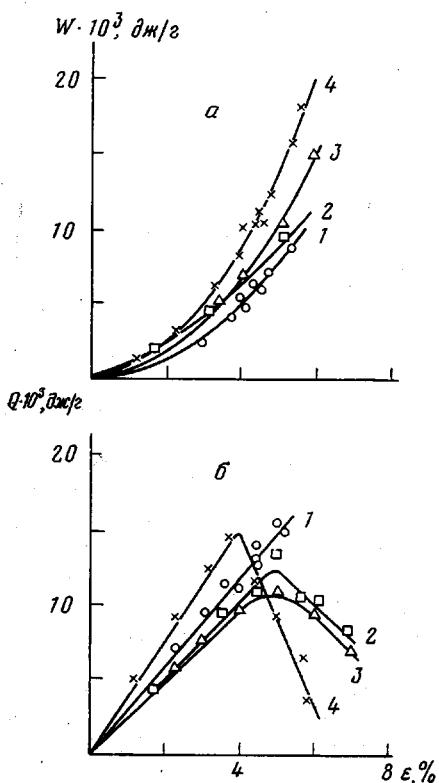


Рис. 3

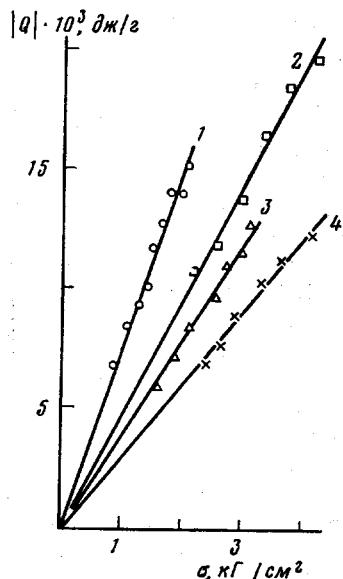


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость работы (а) и теплоты (б) от величины деформации пленок ДСТ-30, отлитых из растворов в н-гептане (1), хлорбензоле (2), бензоле (3) и ТГФ (4)

Рис. 4. Зависимость абсолютного значения теплового эффекта деформации от напряжения для пленок ДСТ-30, отлитых из растворов в н-гептане (1), хлорбензоле (2), бензоле (3) и ТГФ (4)

к значению для полистирола ($\beta_{\text{пс}} \sim 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ град}^{-1}$). Эти же пленки характеризуются наибольшим модулем упругости. Пленки из других растворов характеризуются более высоким коэффициентом β и более низким модулем упругости, а пленка из раствора в гептане имеет механотепловые характеристики, типичные для эластомеров.

Таким образом, наши результаты по механотепловому поведению термоэластопласта ДСТ-30 находятся в хорошем соответствии с представлениями о решающей роли селективности растворителя в формировании наиболее разветвленной и прочной сетки стеклообразных доменов. Действительно, тетрагидрофуран как растворитель, наиболее селективный по отношению к полистиролу ($\delta_{\text{пс}}$ составляет $8,5-9,3$, $\delta_{\text{пв}}$ — $8,1-8,6$ [12]), по-видимому, обеспечивает более развитую сеть полистирольных доменов,

большую прочность контактов между ними, и свойства пленки (особенно коэффициент расширения) оказываются близкими к свойствам полистирола. В других растворах полистирольные цепи имеют более сжатую конформацию, полистирольная фаза получается более дискретной и, как следствие этого, образцы менее жестки.

В заключение следует отметить, что, несмотря на значительные различия в физико-механических свойствах, величина большого периода, определенная нами по данным малоуглового рентгеновского рассеяния для

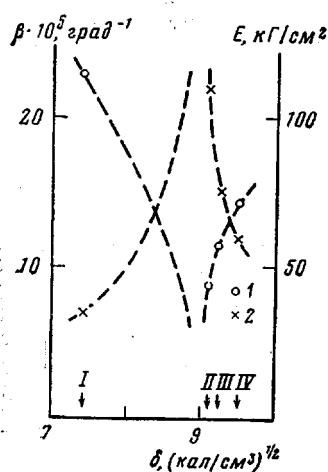


Рис. 5

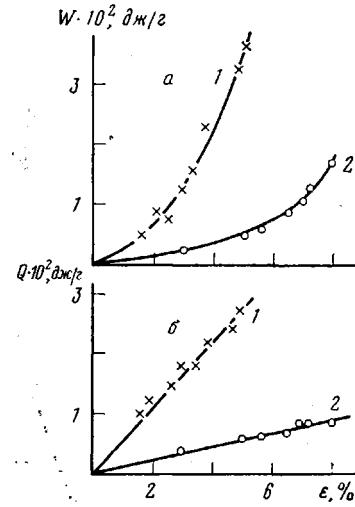


Рис. 6

Рис. 5. Влияние термодинамического качества растворителя δ на величину термического коэффициента линейного расширения β (1) и модуль упругости E (2) пленок ДСТ-30, полученных из растворов

На оси δ отмечены: I — *n*-гептан, II — ТГФ, III — бензол, IV — хлорбензол [12].

Рис. 6. Деформационная зависимость работы (а) и теплоты растяжения (б) анизотропных образцов ДСТ-30 параллельно оси ориентации (1) и перпендикулярно ей (2)

пленок, отлитых из различных растворов, одинакова ($\sim 220 \text{ \AA}$). Очевидно структурные различия в пленках таковы, что их нельзя было оценить этим методом.

Анизотропия термоэластических свойств «надмолекулярных монокристаллов». Диен-стирольные блок-сополимеры при определенных условиях могут существовать в виде «надмолекулярных монокристаллов», в которых надмолекулярные агрегаты жесткой фазы имеют во всем объеме образца общую ось ориентации [13]. Такой монокристалл со структурой, представляющей собой гексагональную упаковку полистирольных цилиндров в полибутадиеновой матрице, был нами получен и детально исследован с точки зрения структурных превращений при деформации [3].

Подобная система характеризуется высокой степенью анизотропии надмолекулярной структуры и механических свойств, поскольку в продольном направлении ее поведение определяется стеклообразной полистирольной фазой, а в перпендикулярном — эластомерной полибутадиеновой. В связи с этим было исследовано влияние анизотропии на термодинамику деформации, результаты которого приведены на рис. 6. Энергетические характеристики деформации вдоль оси ориентации существенно отличаются от значений для образцов с перпендикулярной ориентацией.

Зависимость удельной теплоты деформации от напряжения (рис. 7) позволяет определить коэффициенты теплового расширения вдоль оси решетки и перпендикулярно ей. Оказалось, что они равны соответственно

$6,3 \cdot 10^{-5}$ и $12,5 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$, т. е. различаются в два раза. С другой стороны, модули упругости, определенные по кривым растяжения, различаются более, чем в 20 раз ($E_{\parallel}=650$ кГ/см 2 , $E_{\perp}=30$ кГ/см 2).

Мы видим, что в то время, как коэффициент линейного расширения в продольном направлении близок к значению для гомополистирола ($\beta_{\text{ПС}} \sim 6,0 \cdot 10^{-5}$ град $^{-1}$), модуль упругости в этом же направлении значительно отличается от соответствующего значения для гомополимера ($E_{\text{ПС}} \sim 1,7 \cdot 10^4$ кГ/см 2). В перпендикулярном же направлении следовало бы

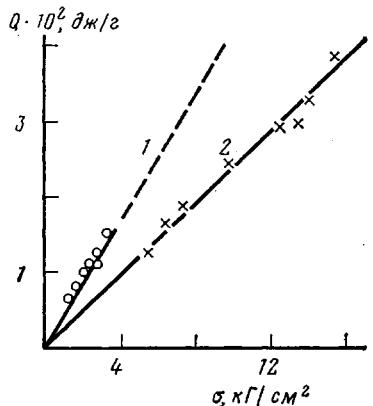


Рис. 7

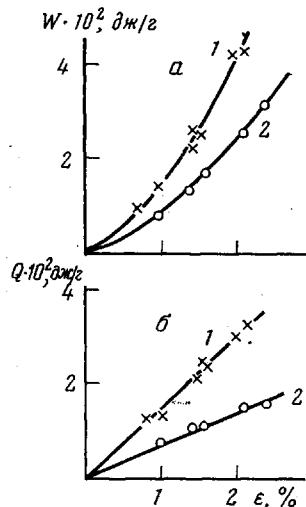


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость теплового эффекта деформации от напряжения для анизотропных образцов ДСТ-30 перпендикулярно оси ориентации (1) и параллельно ей (2)

Рис. 8. Деформационная зависимость работы (а) и теплоты растяжения (б) Солпрена-411 до (1) и после размягчения (2)

ожидать более высоких значений термического коэффициента линейного расширения, более близких к значениям для полибутадиена ($\beta_{\text{ПБ}} \sim 2,2 \cdot 10^{-4}$ град $^{-1}$). Эти различия свидетельствуют, по-видимому, о том, что реальная структура монокристалла существенно отличается от теоретической и решетка цилиндрических полистирольных доменов характеризуется значительной дефектностью. Следовательно, механотепловые характеристики деформации могут служить относительным критерием совершенства суперкристаллической решетки блок-сополимера.

Влияние силового размягчения на термоупругость. Для термоэластопластов, также как и для других наполненных эластомеров, характерно размягчение при деформации [6, 14], в связи с чем представляло интерес рассмотреть, как силовое размягчение влияет на параметры упругого растяжения. На рис. 8 приведены данные по малым деформациям Солпрена-411 до и после размягчения. Можно видеть, что зависимости для повторного растяжения расположены существенно ниже, чем для первого. Анализ теплоты упругой деформации (уравнение (2)) до и после размягчения показывает, что коэффициент линейного расширения изменяется незначительно. В связи с этим, согласно уравнению (1), основные изменения в величине Q при размягчении обусловлены существенным уменьшением модуля упругости. Расчет показывает, что модуль упругости действительно снижается при размягчении с 320 до 215 кГ/см 2 . Размягчение термоэластопластов сопровождается значительными изменениями в надмолекулярной структуре, связанными с разрушением жесткой полисти-

рольной фазы [6, 14]. Естественно, при переходе жесткой фазы в более дискретное состояние модуль системы резко снижается. Исходя из общих представлений о структуре термоэластопластов, следовало бы ожидать, что система с дискретными частицами полистирола в полибутидановой матрице как менее жесткая будет обладать и более высоким коэффициентом линейного расширения. Однако эксперимент показывает, что коэффициент линейного расширения малочувствителен к характеру агрегации жестких доменов в данном случае.

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

Поступила в редакцию
1 VIII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Noshay, J. E. McGrath, *Block Copolymers*, N. Y., 1977.
2. S. L. Aggarwal, *Polymer*, 17, 938, 1976.
3. С. Г. Тарасов, Д. Я. Цванкин, Ю. К. Годовский, Высокомолек. соед., A20, 1534, 1978.
4. Ю. К. Годовский, Теплофизические методы исследования полимеров, «Химия», 1976.
5. G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, *J. Polymer Sci.*, C 26, 37, 1969.
6. Ю. К. Годовский, С. Г. Тарасов, Высокомолек. соед., A19, 2097, 1977.
7. G. L. Wilkes, R. S. Stein, *J. Polymer Sci.*, 7, A-2, 1525, 1969.
8. F. M. Merrett, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 759, 1954.
9. P. R. Lewis, C. Price, *Polymer*, 12, 258, 1971.
10. G. L. Wilkes, S. L. Samuels, *Block Graft Copolymers*, Proceedings Sagamore Army Material Conference, 1973, p. 225.
11. A. Beamish, R. A. Goldberg, D. J. Hourston, *Polymer*, 18, 49, 1977.
12. Д. В. Ван-Кревелен, Свойства и химическое строение полимеров, «Химия», 1976, стр. 138.
13. A. Keller, E. Pedemonte, F. M. Willmorth, *Kolloid-Z.*, 238, 385, 1970.
14. E. Pedemonte, A. Turturro, G. Dondero, *British Polymer*, J., 6, 277, 1974.

THE STUDY OF THERMODYNAMICS OF THE ELASTIC DEFORMATION FOR DIENE-STYRENE THERMOELASTOPLASTICS

Tarasov S. G., Godovskii Yu. K.

Summary

Based on the data concerning the thermodynamics of deformation (less than ~10%) for the thermoelastoplastics of the structure: polystyrene — polybutadiene — polystyrene, the analysis of influence on the thermoelasticity has been made for the following factors: ratio of components, thermodynamical quality of solvent, anisotropy of supramolecular structure and force softening. It was shown that the morphology of glass-like polystyrene phase is the decisive factor for the thermoelastic behavior of the systems.
