

УДК 541.64:539.3

**ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ
ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ**

***Виноградов Г. В., Курбаналиев М. К., Древаль В. Е.,
Борисенкова Е. К.***

Изучено деформационное и прочностное поведение блок-сополимера на разных режимах одноосного деформирования при температурах ниже температуры стеклования полистирольного блока в широких диапазонах скоростей деформирования, напряжений и деформаций. Показано, что в процессе ползучести полимера может происходить его необратимое течение, вязкость которого высокочувствительна к изменению напряжения и температуры. Установлено, что долговечность блок-сополимера описывается закономерностями, характерными для резин. Однако формование материала из растворов может значительно менять наблюдаемые закономерности и влиять на величины долговечности и соответствующей ей прочности. Найденные закономерности объясняны изменением двухфазной структуры материала под влиянием внешнего воздействия, температуры и способа формования.

Бутадиен-стирольные блок-сополимеры (СБС), где С – блок полистирола, а Б – блок полибутадиена, являются двухфазными композиционными материалами. При содержании полистирольных блоков <50% они образуют дисперсионную фазу, играющую роль наполнителя и узлов пространственной сетки, между которыми деформируются полибутадиеновые блоки, образующие матрицу [1–3]. Такие материалы получили широкое распространение в качестве термоэластопластов, которые при температурах ниже температуры стеклования блока С ведут себя подобно наполненным резинам, а выше этой температуры приобретают текучесть и могут перерабатываться как термопласти. Двухфазная структура термоэластопластов может быть подвержена изменениям под действием механических полей, температуры, а также способа формования материала. Задачей настоящей работы является изучение термоэластопластов на разных режимах одноосного деформирования в широких диапазонах скоростей и приложенных напряжений в зависимости от температуры и способа формования материала при температурах ниже T_c блока С с целью установления общих закономерностей и особенностей деформационно-прочностного поведения таких материалов.

Исследовали блок-сополимер СБС марки «Карифлекс TR-1102» фирмы «ШЕЛЛ» ($M=8 \cdot 10^4$, содержащие стирола 30%).

Согласно данным [4], структура такого блок-сополимера состоит из цилиндрических полистирольных доменов коллоидных размеров, упакованных по гексагональной системе в полибутадиеновой матрице. Образцы для исследования получали двумя способами: 1) экструзией из расплава на лабораторном экструдере (диаметр шнека $3 \cdot 10^{-2}$ м; диаметр формующей головки $3 \cdot 10^{-3}$, длина $1,8 \cdot 10^{-2}$ м; скорость вращения шнека 20 об/мин; температура 130°). Образцы перед испытанием подвергали отжигу в течение 30 мин при 100°; 2) отливкой из 10%-ных растворов в разных растворителях при комнатной температуре с дополнительной сушкой в вакууме при 60°. В качестве растворителей применяли толуол – хороший растворитель ПС и полибутадиена, циклогексан – плохой растворитель ПС и диоксан – плохой растворитель полибутадиена [5]. Образцы, сформованные из расплава, испытывали вдоль оси экструзии.

Измерения проводили при одноосном растяжении на приборах, описанных ранее [6, 7], в режимах постоянной скорости деформации ($\dot{\epsilon}=\text{const}$) и ползучести ($\sigma=\text{const}$). Общую деформацию образца ε разделяли на ее обратимую ε_e и необратимую ε_t компоненты, как это описано в работе [8], и выражали по Генки как $\varepsilon = \ln(l/l_0)$, $\varepsilon_e = \ln(l/l_t)$ и $\varepsilon_t = \ln(l_t/l_0)$, где l_0 – начальная, а l и l_t – соответственно

общая и необратимая длины образца в данный момент времени. Исследования проводили в широких диапазонах $\dot{\epsilon}$ (от 10^{-4} до 10^{-1} с^{-1}) и σ (до $3 \cdot 10^8 \text{ Па}$) при температурах от 21 до 90° .

Деформирование на режимах $\varepsilon=\text{const}$. Одной из наиболее важных механических характеристик полимеров является зависимость между напряжением и деформацией. Исследование зависимости истинное напряжение — деформация на примере образцов, сформованных из расплава, показывает, что в изученном диапазоне скоростей деформирования и температур для блок-сополимеров СБС характерны два вида деформационных кривых: S-образные кривые, типичные для резин, и кривые $\sigma(\varepsilon)$ с максимумом $\sigma_{\text{ш}}$,

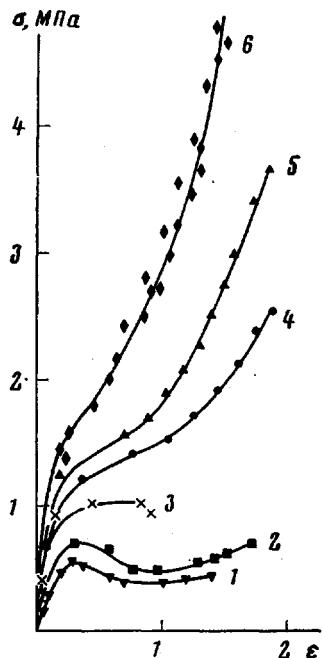


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость истинного напряжения от деформации при 60° и скоростях деформирования $1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,5 \cdot 10^{-3}$ (2), $1 \cdot 10^{-3}$ (3), $2 \cdot 10^{-3}$ (4), $1 \cdot 10^{-2}$ (5) и $1 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$ (6)

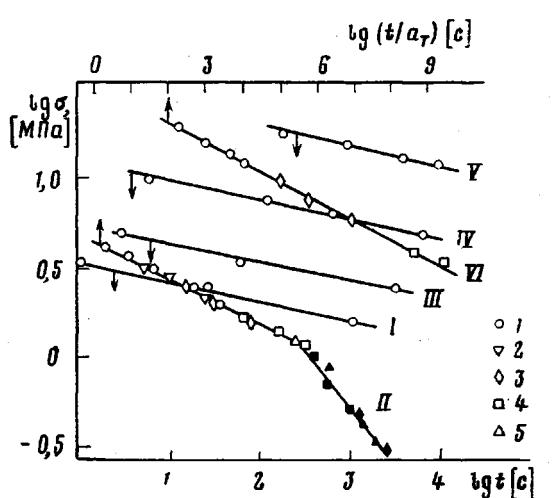


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость напряжения от времени деформирования при деформациях $0,2$ (I); $0,4$ (II); $0,6$ (III); $1,2$ (IV); $1,8$ (V, VI) и температурах 21 (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4) и 70° (5). Заштрихованные значения соответствуют образованию шейки. Температура приведения 21°

соответствующим образованию шейки и началу неоднородного деформирования образца, типичные для стеклообразных полимеров [9–11]. Характер зависимости $\sigma(\varepsilon)$ блок-сополимера СБС определяется соотношением скорости деформирования и температуры. Понижение температуры способствует проявлению S-образных кривых $\sigma(\varepsilon)$. В частности, при 21° и всех изученных в работе величинах $\dot{\epsilon}$ наблюдается только такой вид деформационных кривых, тогда как при остальных температурах проявляются оба вида кривых $\sigma(\varepsilon)$. В том же направлении, что и понижение температуры, действует увеличение $\dot{\epsilon}$, что видно из данных, полученных при 60° (рис. 1).

Характерно, что появление шейки при деформации блок-сополимера СБС происходит при постоянном, не зависящем в первом приближении от температуры и $\dot{\epsilon}$, значении $\varepsilon=0,4-0,5$, т. е. при относительной деформации образца $\Delta l/l_0=50-60\%$. Так же как и в случае стеклообразных полимеров [9–11], величина $\sigma_{\text{ш}}$ линейно убывает с ростом температуры, стремясь к нулевому значению при температуре стеклования ПС (100°), и увеличивается с ростом $\dot{\epsilon}$ по закону $\sigma_{\text{ш}}=A+B \ln \dot{\epsilon}$, где A и B – эмпирические постоянные, причем $B=0,5$. Образование шейки в случае деформирования стеклообразных полимеров связывают с развитием в материале вы-

нужденно-эластических деформаций [11]. При этом значительное повышение $\dot{\epsilon}$ завершается хрупким разрывом полимера при малых деформациях до достижения шейки. В случае блок-сополимера СВС образование шейки обусловлено, по-видимому, пластической деформацией материала под действием локализованных на неоднородностях образца перенапряжений. Однако возникающие при этом высокоэластические деформации препятствуют увеличению размера местных неоднородностей образца, тем самым подавляя развитие шейки при достаточно больших величинах $\dot{\epsilon}$, что хорошо известно для расплавов полимеров [12].

На рис. 2 приведена зависимость напряжения от времени деформиро-

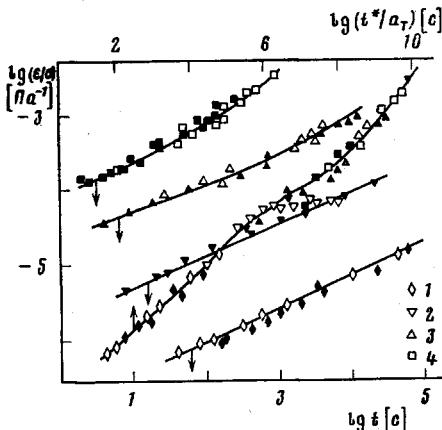


Рис. 3

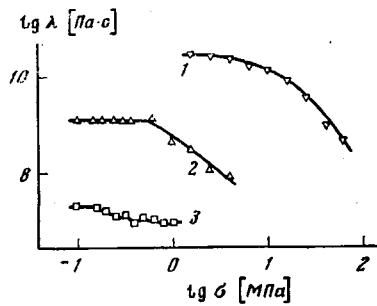


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость податливости от времени при 25 (1), 50 (2), 70 (3) и 85° (4). Заштрихованные значения соответствуют податливости при разрыве. Температура приведения 25°

Рис. 4. Зависимость продольной вязкости от напряжения при 50 (1), 70 (2) и 85° (3)

вания $t = \varepsilon/\dot{\epsilon}$, рассчитанная из деформационных кривых при фиксированных величинах ε . Из данных, полученных при 21°, видно, что при всех деформациях, вплоть до деформаций, близких к разрывным, зависимости $\lg \sigma - \lg t$ описываются параллельными прямыми. Аналогичная закономерность наблюдается и при других изученных температурах. Наклоны прямых, полученных при разных температурах, совпадают, и зависимость $\sigma(t)$ может быть представлена в температурно-инвариантной форме. Приведенные данные свидетельствуют о том, что в области резиноподобного деформирования, релаксационное поведение образцов блок-сополимера, сформированных из расплава, не зависит от величины деформации при ее изменении в широких пределах, и зависимость напряжения от времени деформирования может быть представлена в виде $\sigma(t, \dot{\epsilon}) = \sigma_1(t) \cdot \sigma_2(\dot{\epsilon})$, где $\sigma_1(t)$ — функция времени, а $\sigma_2(\dot{\epsilon})$ — функция деформации. Такая зависимость согласуется с данными Смита для блок-сополимера СВС [13] и хорошо известна для резин [14].

Излом на прямой $\lg \sigma^* - \lg t$, рассчитанной при $\dot{\epsilon} = 0,4$, соответствует моменту образования шейки, а ее отрезок справа от излома отвечает зависимости $\sigma_{\text{ш}}$ от времени деформирования. Приведенные закономерности позволяют прогнозировать деформационное и релаксационное поведение блок-сополимера на режиме $\dot{\epsilon} = \text{const}$ в широких диапазонах $\dot{\epsilon}$ и ε на основе ограниченного экспериментального материала.

Деформирование на режиме $\sigma = \text{const}$. На рис. 3 приведена зависимость податливости от времени $\varepsilon/\sigma - t$ при 25–85° для образцов, сформованных из расплава. Видно, что в широких диапазонах приложенных напряжений (10^5 – 10^6 Па при 85° и 10^6 – $3 \cdot 10^6$ Па при 25°) величины податливости описываются единими кривыми. Характерно, что, как и в случае ползучести неспицких каучуков с узким ММР [15], инвариантность величины ε/σ относительно σ соблюдается вплоть до момента разрушения образца (за-

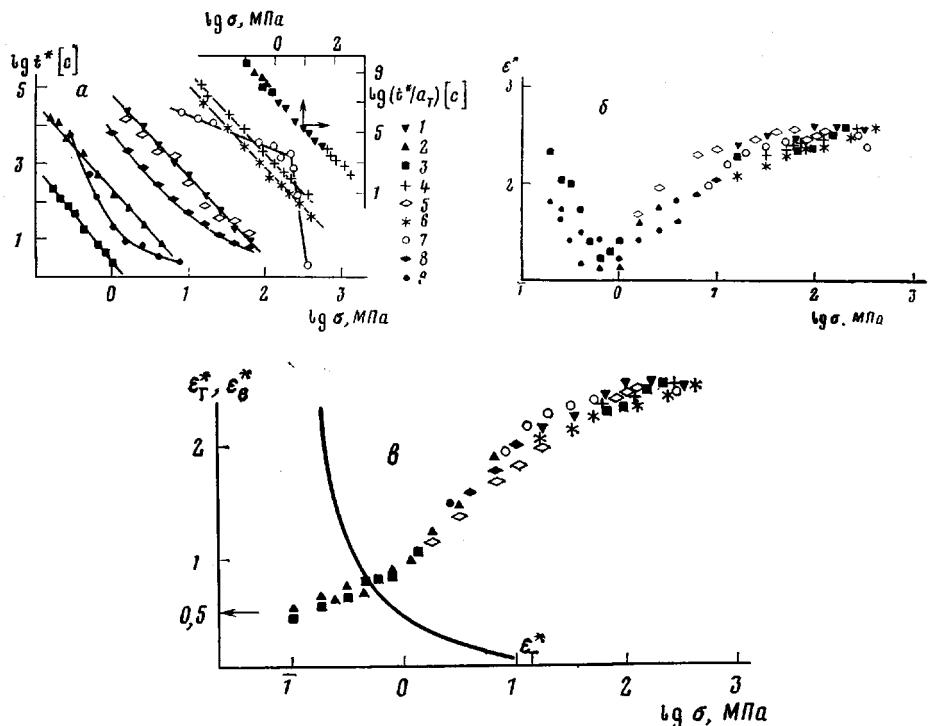


Рис. 5. Зависимость долговечности (а), общей разрывной деформации ϵ^* (б), разрывной обратимой ϵ_e^* и необратимой ϵ_t^* (сплошная линия) деформации (в) от напряжения: 1–3 – образцы, сформованные из расплава; 4–9 – отлитые из раствора (1 – 50, 2 – 70, 3 – 85°; 4 – циклогексан, 25°; 5 – циклогексан, 50°; 6 – толуол, 25°; 7 – диоксан, 25°; 8 – диоксан, 50°; 9 – диоксан, 70°). Температура приведения 25°

штрихованные точки на рис. 3). Кривые ползучести на рис. 3 могут быть представлены в температурно-инвариантной форме путем нормировки времени с помощью температурного коэффициента приведения a_T .

Полученные результаты показывают, что блок-сополимер СБС ниже T_c полистирольного блока может накапливать необратимую деформацию течения, причем особенности ее накопления зависят от величины σ и температуры. На рис. 4 приведена зависимость продольной вязкости λ от приложенного напряжения. Ее величину определяли как $\lambda = \sigma / \dot{\epsilon}_t$, где $\dot{\epsilon}_t$ – скорость накопления необратимой деформации течения. Известно, что продольная вязкость полибутидиона с узким ММР не зависит от величины σ [15]. В случае блок-сополимера СБС, также обладающего узким ММР и высокой регулярностью структуры [3], λ изменяется с величиной σ . В области малых величин напряжений λ стремится к постоянному начальному значению. При больших напряжениях λ блок-сополимера СБС убывает с ростом σ . Такое изменение λ может быть обусловлено частичным разрушением двухфазной структуры блок-сополимера под действием больших напряжений, которое проявляется в тем большей степени, чем ближе температура опыта к температуре стеклования ПС (100°). В этой связи заметим, что при температурах выше 100° течение с начальной вязкостью становится недостижимым, и блок-сополимер ведет себя подобно структурированным дисперсным системам и наполненным полимерам, обладающим пределом текучести в области малых значений напряжений [16, 17]. Анализ полученных данных показывает, что в изученном интервале температур изменение λ описывается зависимостью аррениусовского типа, и ее начальные значения в области 20–30° должны достигать величин $\sim 10^{12}–10^{13}$ Па·с, близких по порядку к вязкости материалов в стеклообразном состоянии (10^{12} Па·с) [9, 10]. Однако при больших напряжениях ($3 \cdot 10^8$ Па и выше) следует ожидать уменьшения их вязкости под действием σ и накопления необратимой деформации течения.

Одной из важнейших прочностных характеристик полимеров является их долговечность t^* . На рис. 5, а приведена зависимость долговечности от напряжения, измеренная на режиме $\sigma=\text{const}$ для образцов, сформованных из расплава, а также отлитых из растворов в разных растворителях. Видно, что эта зависимость для всех образцов, за исключением образцов, отлитых из растворов в диоксане, описывается в широком диапазоне времен и при разных температурах степенью формулой $t^*=K\sigma^{-\alpha}$, где K и α – постоянные. Эта формула хорошо известна для резин [9, 10] и неспищих каучуков [14]. При этом параметр $\alpha=2,3$ оказывается близким к величине α для ненаполненных резин. В последнем случае для резин на основе статистического сополимера бутадиена и стирола СКС-30 $\alpha \approx 6$ [9, 10]. Формование образцов блок-сополимера СБС из растворов в разных растворителях может оказывать существенное влияние на величину t^* и даже на характер зависимости $t^*(\sigma)$. Такое поведение обусловлено влиянием разного средства растворителя к ПС и полибутадиену на структуру формируемой из раствора пленки блок-сополимера СБС. Это может оказывать большое влияние на деформационное поведение блок-сополимера [3, 18]. В случае циклогексана (плохого растворителя полистирола и хорошего растворителя полибутадиена) растворитель способствует выделению ПС при отливке пленки в отдельную фазу, играющую роль спивок и наполнителя в блок-сополимере, в результате чего долговечность сформованных пленок совпадает с величиной t^* для пленок, сформованных из расплава. В случае применения хорошего по отношению к обоим блокам СБС растворителя (толуола) последний улучшает совместимость блоков и затрудняет их сегрегацию при испарении растворителя. Следствием этого является понижение долговечности пленки блок-сополимера по сравнению с пленками, отлитыми из раствора в циклогексане. В случае диоксана (плохого растворителя полибутадиена и хорошего растворителя ПС) растворитель приводит к свертыванию участков макромолекул, образующих эластомерную фазу, и к менее полному выделению доменов ПС-фазы. В целом это приводит к значительной неоднородности пленок СБС, к изменению их структуры под влиянием напряжения и температуры. Следствием этого является, по-видимому, наличие излома на зависимости $\lg t^* - \lg \sigma$ при 25° и отклонение от линейного хода зависимости $\lg t^* - \lg \sigma$ при повышенных температурах и больших σ . В целом вариация природы растворителя, применяемого при отливке образцов блок-сополимера, может приводить к 5–10-кратному изменению долговечности и соответствующему 3–4-кратному изменению прочности материала. Все данные по долговечности образцов, сформованных из расплава и отлитых из растворов в циклогексане, могут быть представлены в температурно-инвариантной форме при нормировке t^* с помощью температурного коэффициента приведения a_t (рис. 5, а).

Важной характеристикой спищих эластомеров является ихгибающая разрывов, устанавливающая зависимость между разрывной деформацией и разрывным напряжением [13]. Аналогичная зависимость для образцов блок-сополимера СБС, сформованных из расплава и растворов в разных растворителях и испытанных при разных температурах, приведена на рис. 5, б. В первом приближении, как и в случае резин, эта зависимость инвариантна относительно температуры, не зависит она существенно и от способа формования материала. В отличие от резин левая ветвь кривой $\varepsilon^* - \sigma$ образует минимум, характерный для неспищих эластомеров [19]. Он обусловлен накоплением при растяжении необратимой компоненты разрывной деформации ε_r^* , которая убывает с ростом напряжения, тогда как обратимая компонента ε_e^* в изученном диапазоне σ увеличивается (рис. 5, б). Обращает на себя внимание то, что, как и в случае неспищих каучуков, с уменьшением напряжения ε_e^* стремится к постоянному значению, равному 0,5. Как отмечалось ранее [20, 21], эта величина является критическим значением высокоэластической деформации, превышение которого делает возможным разрушение неспищих эластомеров, тогда как при меньших значениях ε_e и соответствующих им напряжениях достигается лишь установившееся течение полимера. По-видимому, та же самая закономерность должна соблюдаться и в случае блок-сополимера.

Таким образом, все приведенные данные свидетельствуют о двойственном характере механического поведения блок-сополимера СБС. С одной стороны, в широком диапазоне $\dot{\epsilon}$, напряжений и температур (от комнатной до близких к T_c ПС) блок-сополимер ведет себя подобно спищим, а в некоторых случаях — неспищим однофазным эластомерам. При этом к полученным данным оказывается применима процедура температурно-временного приведения. Как следует из анализа всех полученных результатов, значения температурных коэффициентов приведения a_T из деформационных и прочностных свойств совпадают и определяются температурным изменением вязкости. Температурные зависимости a_T и вязкости в изученном интервале ($20\text{--}90^\circ$) описываются аррениусской зависимостью с энергией активации, равной 230 кДж/моль. Это позволяет сделать предположение о едином релаксационном механизме разрушения, деформирования и вязкого течения блок-сополимера при растяжении.

С другой стороны, в определенных условиях, блок-сополимер СБС проявляет свойства, типичные для структурированных многофазных систем со структурой, изменяющейся под действием больших σ и способа формования образца. По мнению авторов работы [22], использование для такого рода систем процедуры температурно-временной суперпозиции проблематично по своей физической сути из-за наличия у каждой фазы своего собственного релаксационного механизма. Полученные в работе данные позволяют наметить границы того или иного поведения блок-сополимера СБС в зависимости от условий его деформирования. Вместе с тем применимость к полученным данным температурно-временной суперпозиции с одинаковым значением a_T в широких диапазонах $\dot{\epsilon}$, σ и ϵ на разных режимах деформирования заставляет предположить, что (по крайней мере для образцов, сформованных из расплава) в изученном интервале температур преобладающую роль в релаксационном поведении блок-сополимера СБС играет один комплексный механизм, обусловленный подвижностью полибутадиеновой фазы и совместным движением полибутадиеновых и полистирольных сегментов на границе раздела фаз [23]. Однако окончательное решение этого вопроса требует дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Holden G., Bishop E. T., Legge N. R. J. Polymer Sci., 1969, № 26, p. 37.
- Estes G. M., Cooper S. L., Tobolsky A. V. J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem., 1970, v. C4, № 2, p. 313.
- Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1977, т. 66, вып. 10, с. 1871.
- Keller A., Pedemonte E., Willmouth F. M. Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1970, B. 238, № 1—2, S. 385.
- Бектурев Е. А. Тройные полимерные смеси в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975, 252 с.
- Журков С. Н., Томашевский Э. Е. Ж. техн. физики, 1955, т. 25, вып. 1, с. 66.
- Vinogradov G. V., Fikhman V. D., Raduskevich B. V. Rheol. Acta, 1972, v. 11, № 3/4, p. 286.
- Vinogradov G. V., Leonov A. I., Prokunin A. N. Rheol. Acta, 1969, v. 8, № 4, p. 482.
- Гуль Б. Е. Структура и прочность полимеров. 3-е изд. испр. и доп. М.: Химия, 1972, 327 с.
- Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964, 387 с.
- Лазаркин Ю. С., Фогельсон Р. Л. Ж. техн. физики, 1951, т. 21, вып. 3, с. 267.
- Cogswell F. N. Appl. Polymer Symp., 1975, № 27, p. 1.
- Smith T. L., Dickie R. A. J. Polymer Sci. A-2, 1969, v. 7, N4, p. 635.
- Smith T. L. Trans. Soc. Rheol., 1962, v. 4, N1, p. 61.
- Vinogradov G. V., Malkin A. Ya., Volosevitch V. V., Shatalov V. P. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1975, v. 13, № 9, p. 1721.
- Виноградов Г. В., Древаль В. Е., Яновский Ю. Г., Забугина М. П. Каучук и резина, 1977, № 11, с. 52.
- Vinogradov G. V., Dreval V. E., Malkin A. Ya., Yanovsky Yu. G., Baraneeva V. V., Borisenkova E. K., Zabugina M. P., Plotnikova E. P., Sabsai O. Yu. Rheol. Acta, 1978, v. 17, № 3, p. 258.
- Brunwin D. M., Fischer E., Henderson J. F. J. Polymer Sci. C, 1969, № 26, p. 135.
- Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, 438 с.
- Borisenkova E. K., Dreval V. E., Vinogradov G. V., Kurbanaliev M. K., Moiseev V. V., Shagalanova V. G. Polymer, 1981, v. 22, № 12.
- Borisenkova E. K., Sabsai O. Yu., Kurbanaliev M. K., Dreval V. E., Vinogradov G. V. Polymer, 1978, v. 19, № 12, p. 1473.

22. Феско Д. Т., Чогл Н. В. В кн.: Вязкоупругая релаксация в полимерах. М.: Мир, 1974, с. 57.
23. Soen T., Shimomura M., Ushida T., Kawai H. Colloid and Polymer Sci., 1974, v. 252, № 11, p. 933.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР
Таджикский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
26.VIII.1980

FEATURES OF STRAIN-STRENGTH PROPERTIES OF BUTADIENE-STYRENE BLOCK COPOLYMERS UNDER UNIAXIAL STRETCHING

*Vinogradov G. V., Kurbanaliev M. K., Dreval' V. Ye.,
Bortsenkova Ye. K.*

S u m m a r y

The strain and strength behaviour of butadiene-styrene block copolymers has been studied for various regimes of the uniaxial strain at temperatures below the glass transition temperature of polystyrene block in the wide range of deformation rates, stresses and deformations. It is shown that the process of polymer creep can be accompanied by its irreversible flow with viscosity being sensible to the change of the stress and temperature. The durability of block copolymer is described by regularities being characteristic for cured rubbers. However the formation of the material from solutions can significantly change observed regularities and affect the values of durability and corresponding strength. The found regularities are explained by the change of two-phase structure of material under the action of external force, temperature and formation method.