

УДК 541.64:547(315.2+538.141)

**ИЗУЧЕНИЕ ФОТОЭЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК
ТРОЙНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
С БУТАДИЕНОМ**

*Сказка В.С., Ручин А.Е., Вилесов А.Д.,
Френкель С.Я.*

Изучена температурная зависимость фотоэластического коэффициента ε в пленках тройного блок-сополимера стирола с бутадиеном, полученных из растворов в толуоле или из селективных растворителей. Обнаружено сильное увеличение ε в области T_c ПС, которое объясняется влиянием эффекта формы доменов ПС в решетке блок-сополимера. Дальнейшее увеличение температуры ведет к уменьшению ε , что связывают с плавлением суперкристаллической решетки. Отжиг и длительная выдержка отожженных пленок при комнатной температуре приводят к уменьшению влияния на ε эффекта формы доменов ПС. Временные зависимости ε свидетельствуют о наличии двух релаксационных процессов, протекающих в матрице полибутадиена и доменах ПС.

В молекулах тройных блок-сополимеров строения СБС (С – блок ПС, Б – блок полибутадиена – ПБ) блоки ПС и ПБ несовместимы и стремятся разделиться. При получении пленки сухого сополимера из раствора по мере испарения растворителя в растворе возникает определенная надмолекулярная строго организованная структура (суперрешетка [1]). Эта структура сохраняется вплоть до полного испарения растворителя и представляет собой регулярную суперкристаллическую решетку, образованную повторяющимися субмикроскопическими частицами, расположенными в матрице, содержащей компонент сополимера, присутствующий в макромолекуле в большем количестве [2].

Особенности надмолекулярной организации блок-сополимеров СБС отражаются в оптических свойствах сухих образцов. Изучению фотоэластических свойств этих образцов посвящена настоящая работа.

Исследовали образцы блок-сополимера СБС Кратон-1102, приготовленные в виде пленок толщиной 0,8 мм. ММ сополимера составляла $7,5 \cdot 10^4$, блока ПС – $M_{\text{ПС}} = 10^4$, блока ПБ – $M_{\text{ПБ}} = 5,5 \cdot 10^4$. Мольное содержание ПС в блок-сополимере составляло 27%, что соответствует образованию суперрешетки цилиндров с гексагональной упаковкой [1]. Исследуемые пленки получали испарением растворителя из гомогенного раствора блок-сополимера, выпитого на поверхность ртути. Полученные пленки выдерживали длительное время при комнатной температуре. В качестве растворителей использовали толуол и две смеси: бензол – гептан (90 : 10 по объему) и ТГФ – метилэтилкетон (90 : 10). Толуол – хороший растворитель для ПС и ПБ. Для каждой из смесей растворителей первый компонент растворяет как ПС, так и ПБ. Напротив, второй компонент – селективный растворитель. Гептан не растворяет ПС, а метилэтилкетон не растворяет ПБ. Первый компонент смесей кипит при более низкой температуре, нежели второй, поэтому при испарении смесь обогащается вторым компонентом. В результате этого первым из раствора в первой смеси выпадает блок ПС, а во второй – блок ПБ. Тем самым способ получения отражается на характере надмолекулярной организации образцов [3]. Были получены три образца: из раствора в толуоле – СБС-1, из смеси бензол – гептан – СБС-2, из смеси ТГФ – метилэтилкетон – СБС-3. Эти образцы исследовали как непосредственно после приготовления, так и после отжига при 110° в течение 40 ч (последнюю серию образцов обозначали соответственно СБС-1П, СБС-2П, СБС-3П). Эти же образцы повторно исследовали спустя полгода после приготовления.

Для всех образцов определяли температурную зависимость фотоэластического коэффициента ε , равного отношению возникающего в образце при его одностороннем растяжении двойного лучепреломления Δn к нагрузке σ , прикладываемой к образцу: $\varepsilon = \Delta n / \sigma$.

Относительные деформации образцов не превышали 10%. Результаты измерений $\varepsilon = f(T)$ для исходных образцов представлены на рис. 1, а для отожженных образцов приведены на рис. 2.

Для всех образцов определяли зависимости $\Delta n = f(T)$ в изометрическом режиме. Эти зависимости имели характерный вид, аналогичный приведенному на рис. 3 для

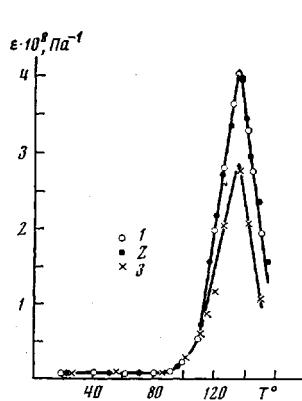


Рис. 1

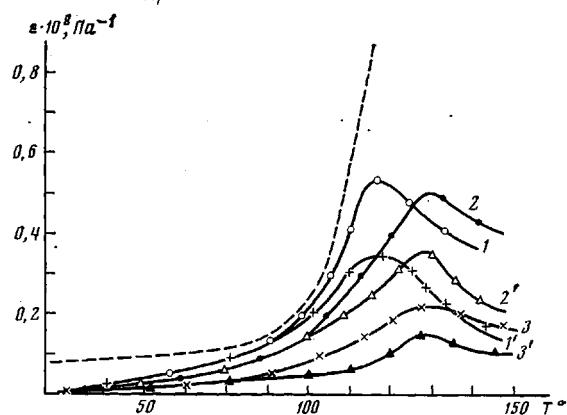


Рис. 2

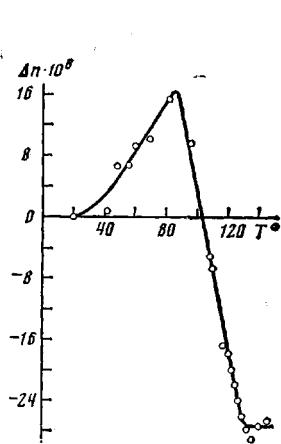


Рис. 3

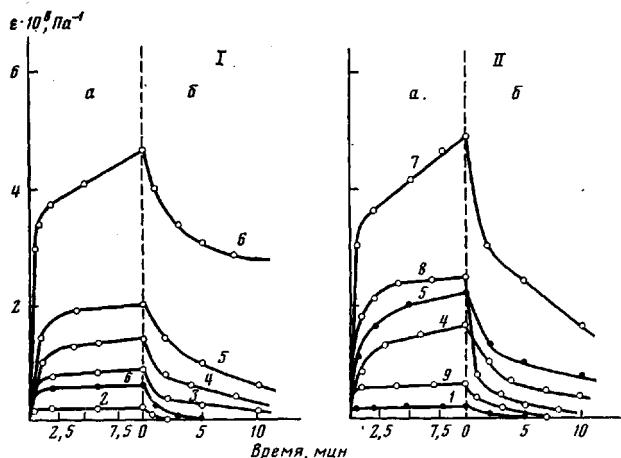


Рис. 4

Рис. 1. Зависимость фотоэластического коэффициента ε от температуры T для СБС-1 (1), СБС-2 (2) и СБС-3 (3)

Рис. 2. Зависимость ε от T для СБС-1П (1, 1'), СБС-2П (2, 2'), СБС-3П (3, 3') после отжига (1-3) и через полгода после приготовления (1'-3'). Пунктир — общий начальный участок кривых рис. 1

Рис. 3. Зависимость Δn от T для СБС-2 в изометрическом режиме

Рис. 4. Временные зависимости ε при приложении (а) и снятии (б) нагрузки для СБС-1 (I) и СБС-2 (II) для температур: 82 (1), 86 (2), 96 (3), 105 (4), 115 (5), 130 (6), 133 (7), 145 (8), 160 (9)

СБС-2, и различались для других образцов лишь вариацией значений Δn в пределах $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ в максимуме и минимуме кривой. На рис. 4 приведены временные зависимости ε при приложении и снятии нагрузки, полученные для СБС-1 и СБС-2 при разных температурах. Эти же данные в координатах $\lg \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}} \right) - t$ (ε_{\max} — максимальное достигнутое значение ε для образца под нагрузкой) приведены на рис. 5 для правых участков кривых рис. 4. Графики, построенные на рис. 5, отражают релаксацию Δn после снятия нагрузки, поскольку $\varepsilon/\varepsilon_{\max} = \Delta n/\Delta n_{\max}$.

Согласно лит. данным [1, 2], при мольном содержании ПС $\sim 27\%$ в образце СБС образуется гексагональная суперкристаллическая решетка. Эта решетка составлена доменами ПС в виде длинных тонких цилиндров диаметром ~ 200 Å, расположенных при данных ММ на расстоянии ~ 300 Å друг от друга. При комнатной температуре ПС в доменах находится в стеклообразном состоянии ($T_c = 100^\circ$), в то время как матрица ПБ в высокоэластическом состоянии (T_c в зависимости от соотношения цис- и транс-изомеров ПБ лежит в пределах от -103° до -14° [4]). Для полимера, находящегося в высокоэластическом состоянии, величина ε слабо зависит от T [5], поэтому температурная зависимость фотоэластического

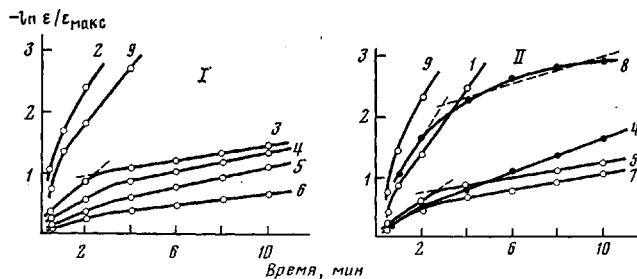


Рис. 5. Зависимость величины $-\ln \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}} = -\ln \frac{\Delta n}{\Delta n_{\max}}$ от времени t для правых участков кривых рис. 4 (обозначения те же, что и на рис. 4)

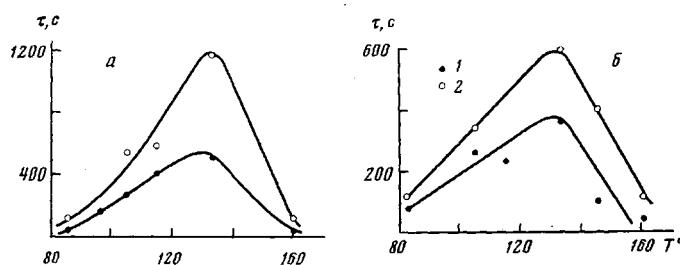


Рис. 6. Зависимость времен релаксации τ_1 (1) и τ_2 (2) от температуры для СБС-1 (а) и СБС-2 (б)

коэффициента блок-сополимера (рис. 1) определяется главным образом фазой ПС. Наблюдаемую зависимость $\varepsilon(T)$ можно объяснить исходя из предположения, что основной вклад в ε до температур стеклования ПС вносит анизотропия формы длинных доменов ПС.

Известно, что для асимметричных частиц характерен оптический эффект формы в том случае, если показатель преломления n_1 частиц не равен показателю преломления n_2 окружающей среды [6]. Выражение для оптической анизотропии формы асимметричных частиц можно найти в работе [6]

$$\alpha_1 - \alpha_2 = \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{4\pi n_2^2} \right)^2 \cdot \frac{M}{\rho N_A} (L_2 - L_1),$$

где $n_1 = 1,591$ – показатель преломления ПС [4], $n_2 = 1,516$ – показатель преломления ПБ [4], M – полная ММ домена ПС¹, ρ – плотность ПС, N_A – число Авогадро, а коэффициенты L_1 и L_2 связаны с асимметрией формы домена. Для цилиндрических доменов $L_1 = 0$, $L_2 = 2\pi$.

Вклад анизотропии формы в величину Δn , возникающую в образце при действии растягивающего напряжения σ , всегда положителен по знаку и возрастает с температурой. Это есть следствие того, что с ростом T увеличивается подвижность доменов ПС как целого за счет увеличения подвижности матрицы ПБ. При $T \sim 100^\circ$ (область стеклования ПС) происходит переход ПС в высокоэластическое состояние. Можно было бы ожидать, что при этом величина ε должна падать, поскольку оптическая анизотропия ПС в высокоэластическом состоянии отрицательна и равна $\alpha_1 - \alpha_2 = -145 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ [6]. Однако этого не происходит. Вероятно, переход ПС в высокоэластическое состояние не сопровождается одновременными изменениями кристаллической решетки СБС [1], поэтому основной причиной увеличения ε до $\sim 130^\circ$ является оптический эффект формы. Влияние собственной анизотропии ПС начинает сказываться лишь при $\sim 135^\circ$, что, по-видимому, является следствием механического разрушения при этой температуре цилиндрических доменов ПС

¹ Использование термина «ММ домена» корректно в рамках молекулярной модели суперрешетки [4].

[1]. Это означает, что положение максимума кривой $\varepsilon=f(T)$ можно трактовать как температуру механического плавления суперкристаллической решетки СБС при данном режиме деформирования. Однако влияние отрицательной анизотропии фазы ПС в высокоэластическом состоянии проявляется и до этой температуры плавления. Это видно из температурной зависимости Δn для СБС-2, измеренной в изометрическом режиме (рис. 3). При повышении температуры в пленке возникает небольшое положительное двойное лучепреломление. Это связано с тем, что в изометрическом режиме с увеличением T в образце возникают внутренние напряжения, приводящие к появлению оптического эффекта формы. Величина Δn быстро уменьшается в области температур, близких к T_c ПС, что обусловлено влиянием на Δn собственной отрицательной анизотропии ПС. Влияние увеличивается с повышением T , в результате чего Δn меняет знак и достигает максимального значения при $\sim 135^\circ$, т. е. при температуре механического плавления решетки СБС. Приложении к образцу внешнего напряжения σ на фоне большого положительного двойного лучепреломления формы эффекты, наблюдаемые в изометрическом режиме, не проявляются.

Обращают на себя внимание меньшие значения ε для СБС-3 по сравнению с СБС-1 и СБС-2 (рис. 1). Образец СБС-3 получен в условиях, когда из раствора смеси растворителей первой выпадала фаза ПБ, а затем происходило окончательное формирование суперрешетки СБС. Можно полагать, что в этих условиях суперрешетка СБС имела менее совершенное строение по сравнению с суперрешеткой, образующейся в СБС-1 и СБС-2. В обоих этих образцах доменная структура фазы ПС формировалась в условиях, когда блок ПБ находился в растворе до полного высыхания пленки.

Суперкристаллическая решетка СБС при сравнительно быстром получении пленок из растворов не является термодинамически стабильной системой. Об этом свидетельствуют данные рис. 2, где представлена зависимость $\varepsilon(T)$ для отожженных образцов (кривые 1–3). При отжиге существенно уменьшается влияние на Δn эффекта формы, а роль отрицательной собственной анизотропии ПС проявляется при несколько меньших температурах. Добавочное влияние оказывает и длительная выдержка исходных образцов СБС при комнатной температуре (рис. 2, кривые 1'–3', полученные для зависимости $\varepsilon(T)$ спустя полгода после приготовления отожженных образцов).

Изменения в суперрешетке СБС отражаются во временных эффектах двойного лучепреломления. На рис. 4 приведена зависимость фотоэластического коэффициента ε от времени t при разных температурах для СБС-1 и СБС-2. Приложении к образцу напряжения σ величина ε растет со временем, стремясь к насыщению. После снятия напряжения спад ε отражает релаксацию двойного лучепреломления Δn . Для правых участков кривых рис. 4 зависимость $\varepsilon(\Delta n)$ от времени может быть представлена следующим образом: $\varepsilon = \varepsilon_{\max} e^{-t/\tau}$; $\Delta n = \Delta n_{\max} e^{-t/\tau}$, где τ — время релаксации. На рис. 5 приведены данные, относящиеся к правым участкам кривых рис. 4 и перестроенные в координатах $-\ln\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\max}}\right) - t$.

Нелинейность полученных зависимостей говорит о том, что в пленках СБС имеется несколько релаксационных механизмов, характеризующихся разными временами релаксации. В первом приближении можно выделить два релаксационных процесса с временами релаксации τ_1 (начальные участки кривых рис. 5) и τ_2 (конечные участки). Тем самым каждая кривая на рис. 5 аппроксимируется двумя штриховыми прямыми. При таком приближении $\tau_1 < \tau_2$. Естественно приписать меньшие величины τ_1 временам релаксации фазы ПБ, находящейся в высокоэластическом состоянии, а большие значения τ_2 — временам релаксации фазы ПС. Из начальных и конечных наклонов кривых рис. 5 могут быть определены величины τ_1 и τ_2 . Зависимость τ_1 и τ_2 от T приведена на рис. 6. Из этого рисунка следует, что при температурах, близких к комнатным, релакса-

ционные эффекты в СБС определяются главным образом подвижностью матрицы — фазы ПБ. С возрастанием температуры проявляются релаксационные эффекты в доменах ПС, однако подвижность молекул внутри доменов ПС крайне затруднена. Об этом свидетельствуют большие значения τ_2 , достигающие максимальной величины при $\sim 130^\circ$. Если полагать, что в области температур $130-135^\circ$ происходит механическое плавление решетки СБС, становится понятным уменьшение τ_1 и τ_2 при дальнейшем повышении температуры. При этом величины τ_1 и τ_2 приближаются друг к другу, стремясь к значениям, характерным для сегментальной подвижности макромолекул. Прохождение τ_1 через максимум при $\sim 130^\circ$, по-видимому, является следствием взаимного влияния блоков ПС и ПБ в решетке СБС.

Авторы благодарят Б. М. Гинзбурга за полезное обсуждение полученных результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель С. Я. В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1978. с. 3.
2. Жидкокристаллический порядок в полимерах / Под ред. Блюмштейна А. Пер. с англ. под ред. Цветкова В. Н. М.: Мир, 1981. 352 с.
3. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 478 с.
4. Ван Кревелен Д. В. Свойства и строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414 с.
5. Грищенко А. Е., Воробьев Е. П., Сурков В. Т. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 820.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17.II.1982

STUDY OF PHOTOELASTIC PROPERTIES OF FILMS OF STYRENE—BUTADIENE TERNARY BLOCK COPOLYMERS

Skazka V. S., Ruchin A. Ye., Vilesov A. D., Frenkel' S. Ya.

Summary

The temperature dependence of photoelastic coefficient ε has been studied for films of ternary styrene — butadiene block copolymer obtained from toluene solutions and from solutions in two selective solvents. The essential increase of ε in the region of T_g of PS is observed explained by the effect of the shape of PS domains in the lattice of block copolymer. The following enhancing of temperature results in decrease of ε related with melting of supercrystalline lattice. Annealing and long storage of annealed films at room temperature leads to decrease of the influence of the effect of the shape of PS domains on ε . The time dependences of ε point out the existence of two relaxational processes in polybutadiene matrix and PS domains.