

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ДВОЙНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА СТИРОЛА
С ВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНОМ

*Сказка В.С., Грищенко А.Е., Ручин А.Е.,
Семенов О.Б., Филиппова В.Г.*

В работах [1, 2] изучены оптические и механические свойства тройного блок-сополимера стирола с бутадиеном (СБС). Показано, что сегрегированная структура СБС обусловливает большой оптический эффект формы, существенно влияющий на температурную зависимость фотоэластического коэффициента ϵ образцов. Регулярная сегрегированная структура суперрешетки СБС сохраняется при температурах выше температуры стеклования T_c ПС и нарушается лишь при повышении температуры на несколько десятков градусов. Эта температура T_n характеризует температуру «механического плавления» суперрешетки блок-сополимера. Разность $T_n - T_c$ оказалась зависящей от процентного содержания стирола в молекуле СБС, при этом $T_n \rightarrow T_c$ при увеличении содержания последнего.

Сегрегированные структуры, возникающие в двойных и тройных блок-сополимерах, сходны друг с другом [3]. Поэтому можно ожидать, что и в оптических свойствах двойных и тройных блок-сополимеров много общего. В соответствии с этим в настоящей работе продолжено изучение оптических и механических свойств блок-сополимеров на примере двойного блок-сополимера стирола с винилтритметилсиланом (ВТМС).

Образец блок-сополимера ПС — ПВТМС синтезировали следующим образом. В бензольном растворе проводили полимеризацию стирола, инициированную вторичным бутилилитием (концентрация мономера 2–3 моль/л, концентрация инициатора 0,002–0,005 моль/л, 25–40°). К раствору полученных «живых» цепей полистирилита добавляли ВТМС и проводили окончательную полимеризацию (концентрация ВТМС 2–3 моль/л, 40°). Полученный блок-сополимер осаждали из раствора, высушивали до постоянного веса, после чего определяли ММ и состав. ММ блок-сополимера, определенная по светорассеянию растворов в тетрахлорметане, толуоле и циклогексане, составляла $M_w = 1,86 \cdot 10^5$. Определение состава проводили методом ИК-спектроскопии по отношению интенсивностей полос поглощения I_{1250} (кругильные колебания силеновой группы $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$) и I_{1494} (валентные колебания связей $\text{C}=\text{C}$ фенильного кольца соответственно). Индексы при I соответствуют частотам поглощения в ИК-спектре в cm^{-1} . Калибровку проводили по ИК-поглощению специально приготовленных механических смесей ПС и ПВТМС различного состава. Вычисленное по значению I_{1250}/I_{1494} весовое содержание ПС в блок-сополимере составляло $x = 0,52$. Это означает, что ММ индивидуальных блоков в молекуле блок-сополимера соответственно равны $0,97 \cdot 10^5$ (блок ПС) и $0,89 \cdot 10^5$ (блок ПВТМС).

Пленки блок-сополимера получали испарением его бензольного раствора, налитого на поверхности ртути. Для исследования использовали пленки толщиной 0,2–0,5, шириной 10 и длиной 30 мм.

Измеряли температурную зависимость фотоэластического коэффициента ϵ , равного отношению возникающего в образце под воздействием механического напряжения σ двойного лучепреломления Δn к величине этого напряжения: $\epsilon = \Delta n / \sigma$.

Измерения проводили в интервале температур, охватывающем область стеклования обоих компонентов молекулы блок-сополимера. Для измерений использовали установку, аналогичную описанной в работе [4]. Механические свойства измеряли при помощи обратного торсионного маятника по стандартной методике [5]. Определяли температурную зависимость тангенса угла механических потерь $\tan \delta$. Аналогичные измерения проводили также для образцов ПВТМС и ПС. Данные по зависимости $\tan \delta$ от T приведены на рис. 1. Результаты измерения температурной зависимости ϵ представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 1 (кривая 3), на температурной зависимости $\tan \delta$ для блок-сополимера обнаруживаются два максимума. Это говорит о том, что изученный образец представляет собой двухфазную сегрегированную систему [6]. Низкотемпературный максимум расположен при температуре T_c ПС, в то время как высокотемпературный максимум при 180° , со-

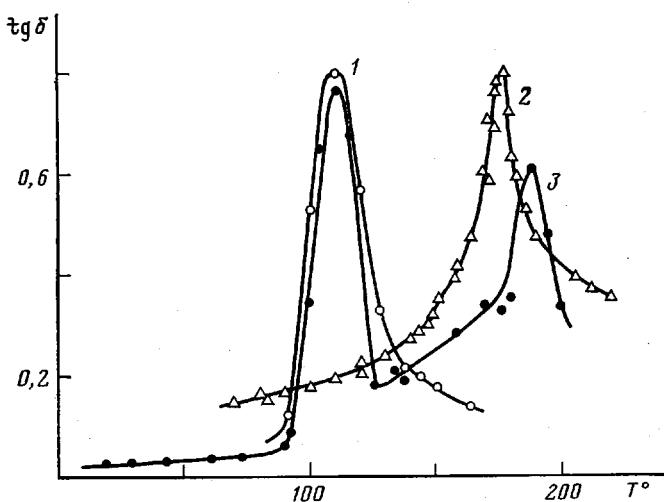


Рис. 1. Температурная зависимость $\lg \delta$ для ПС (1), ПВТМС (2), блок-сополимера ПС – ПВТМС (3)

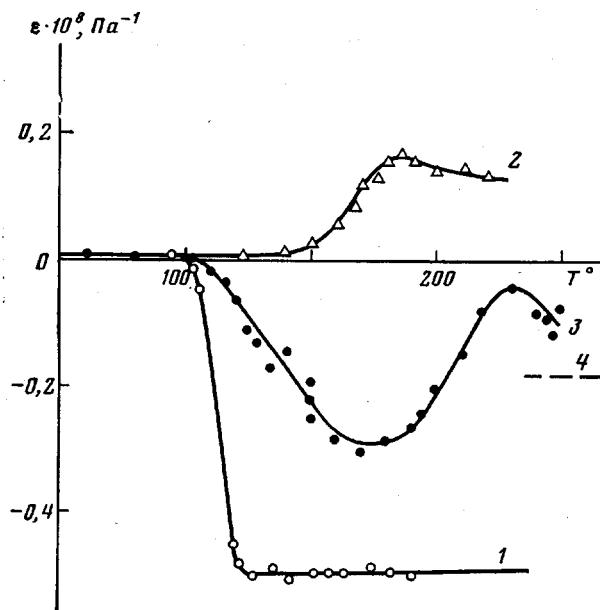


Рис. 2. Температурная зависимость фотоэластического коэффициента ε для ПС [4] (1), ПВТМС (2) и изученного блок-сополимера (3); 4 – расчетное значение ε для гомогенной смеси ПС – ПВТМС при $x=0,52$

ответствующей T_c ПВТМС. Это подтверждается как нашими измерениями, так и лит. данными [7]. Релаксационные свойства обеих фаз в изученном блок-сополимере сохраняют свою индивидуальность.

Рассмотрев рис. 2, можно заключить, что в области температур, где обе фазы (ПС и ПВТМС) находятся в стеклообразном состоянии, величина ε положительна, мала и определяется атомарными эффектами деформации валентных углов и связей, вызванными действием приложенного напряжения. При повышении температуры выше T_c ПС возникает существенный отрицательный эффект двойного лучепреломления, приводящий к росту отрицательных значений ε . Этот эффект обусловлен наличием в изучаемой системе ПС, для которого в высокоэластическом состоянии характерно от-

рицательное значение сегментной анизотропии поляризуемости: $\alpha_1 - \alpha_2 = -179 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$ [4]. Построенная по данным работы [4] температурная зависимость ε для ПС приведена на рис. 2. Здесь же представлена температурная зависимость ε для ПВТМС. Эта зависимость обычна для процесса перехода полимера, имеющего положительный знак анизотропии поляризуемости, из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Температура стеклования T_c ПВТМС, по данным рис. 2, лежит в области 180° , что хорошо коррелирует с T_c , определенной из механических испытаний. Определенная по данным рис. 2 величина сегментной анизотропии поляризуемости ПВТМС $\alpha_1 - \alpha_2 = 62 \cdot 10^{-31} \text{ м}^3$. Из рис. 2 видно, что при переходе матрицы (ПС) в высокоэластическое состояние величина ε становится отрицательной и дважды принимает экстремальные значения: при 180° она достигает минимума, а при 230° — максимума. Следует ожидать, что при температурах, превышающих температуры стеклования компонентов блок-сополимера, значение ε будет обусловлено собственными оптическими анизотропиями мономерных единиц стирола Δa_1 и ВТМС Δa_2 , которые вносят аддитивный вклад в суммарную анизотропию блок-сополимера

$$\Delta a = x\Delta a_1 + (1-x)\Delta a_2 \quad (1)$$

Значение ε , соответствующее вычисленной по формуле (1) величине Δa , представлено на рис. 2 штриховой линией.

Однако экспериментальная кривая при $T > 210^\circ$ лежит существенно выше по сравнению с вычисленной по аддитивной схеме для значения $\varepsilon = -0,18 \cdot 10^{-8} \text{ Па}^{-1}$. Это обстоятельство — следствие оптического эффекта формы асимметричных доменов ПВТМС, имеющих показатель преломления, отличный от показателя преломления среды [8]. Именно этот эффект обуславливает наблюдаемый максимум на кривой 3 (рис. 2), обнаруживаемый при 230° .

Таким образом, для исследованного блок-сополимера суммарный коэффициент ε складывается из трех компонентов, обусловленных анизотропией ПС ε_1 , ПВТМС ε_2 и эффекта формы ε_ϕ

$$\varepsilon = \varepsilon_1 x + (1-x) \varepsilon_2 + \varepsilon_\phi$$

Аналогичный ход зависимости ε от T наблюдали в работах [1, 2] для СБС. В этих работах температура максимума на кривой $\varepsilon(T)$ трактовалась как температура, при которой происходит нарушение регулярности (или механическое плавление) суперрешетки СБС. Сходным образом температуру 230° можно принять за температуру механического плавления суперрешетки изученного блок-сополимера. Таким образом, как и для блок-сополимеров СБС, температура плавления суперрешетки блок-сополимера ПС — ПВТМС лежит выше T_c ПВТМС. Разность $T_n - T_c = 50^\circ$. Выше T_n величина ε блок-сополимера стремится к значениям $x\varepsilon_1 + (1-x)\varepsilon_2$. Однако ограниченная температурная стабильность ПС не позволяет проводить измерения при температурах, превышающих 260° .

Полученные данные показывают, что регулярная суперкристаллическая структура сохраняется вплоть до температур, превышающих на несколько десятков градусов наивысшую температуру стеклования компонентов молекулы блок-сополимера. Однако это не означает, что при T_n — температуре «механического плавления» система становится гомогенной. По-видимому, температуру механического плавления следует понимать как температуру, при которой происходит нарушение регулярности в расположении доменов фазы, имеющей наивысшую T_c , и появление искажений в форме этих доменов [6]. Молекулярные свойства полимерной фазы, составляющей домен (в данном случае ПВТМС), начинают проявляться лишь при температурах, превышающих T_n , несмотря на то что эта фаза находится в высокоэластическом состоянии. Именно это и является причиной возникновения нарушений в структуре суперрешетки. При этом в

оптических свойствах блок-сополимера начинает проявляться влияние собственной анизотропии фазы, составляющей домен. Если анизотропия этой фазы имеет знак, противоположный знаку анизотропии матрицы, это приводит к эффектам, описанным выше. Следует полагать, что полная гомогенность в блок-сополимере возникает в том случае, когда энергия теплового движения превышает энергию сил отталкивания индивидуальных несовместимых блоков макромолекулы. Однако эта ситуация реализуется при более высоких температурах, которые как в работах [1, 2], так и настоящем исследовании достигнуты не были.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сказка В. С., Ручин А. Е., Вилесов А. Д., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1525.
2. Сказка В. С., Ручин А. Е., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 3, с. 547.
3. Френкель С. Я. В кн.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
4. Грищенко А. Е., Воробьева Е. П., Сурков В. Т. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 11, с. 820.
5. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия, 1978. 330 с.
6. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980. 478 с.
7. Наметкин Н. С., Хотимский В. С., Семенов О. Б., Туманова И. А., Дургарьян С. Г., Яновский Ю. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 4, с. 886.
8. 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

Поступила в редакцию
26.IV.1983

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

УДК 541(64+14):593.422

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОСТАРЕНИЯ ИЗОТРОПНОГО И ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИДОДЕКАНАМИДА С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Цванкина А. Л., Неверов А. Н., Цванкин Д. Я.

Под действием УФ-света полимеры постепенно разрушаются, причем разрушение начинается с поверхности. Одним из наиболее информативных методов исследования поверхности твердых тел является рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [1, 2]. Этот метод благодаря малой толщине анализируемого слоя (10–50 Å) весьма чувствителен к химическому состоянию поверхности.

Фотоокисление полиамидов приводит к деструкции макромолекул и к образованию различных окисленных продуктов [3–6]. В работах [7, 8] метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии применяли для изучения влияния УФ-облучения на неориентированные пленки полисульфона, полифениленоксида, полиамида-6,6 и ряда других полимеров в среде кислорода, что позволило обнаружить существенные изменения в электронных спектрах облученных образцов.

Высокая чувствительность рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает основание использовать этот метод для обнаружения даже небольших различий в степени изменения химической структуры полимеров. Одной из таких задач может являться выяснение влияния степени ориентации полимерных материалов на скорость протекающих в них процессов