

УДК 541.64:547.315.2

**ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ МИКРОБЛОЧНОСТИ НА СВОЙСТВА
СОПОЛИМЕРОВ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ**

Могилевич М. М., Шапиро Ю. Е., Манеров В. Б., Королев Г. В.,
Ермилова Т. А.

На сополимерах бутадиена со стиролом с высоким (69–79%) содержанием стирола и контролируемыми молекулярными параметрами (ММ, ММР, микроструктура бутадиеновых звеньев) изучен характер влияния распределения стирольных звеньев в цепях сополимеров (степени микроблоочности) на физико-механические свойства сополимеров и их устойчивость к старению. Установлена сильная зависимость свойств сополимеров от степени микроблоочности. Полученные результаты интерпретированы в рамках доменной структурной модели полимерного тела.

Характер распределения звеньев стирола в сополимерах бутадиена со стиролом (СБС) существенно влияет на его свойства, как это было установлено при изучении бутадиен-стирольного каучука с содержанием стирола 25% [1]. В настоящей работе представлены результаты исследования микроблоочности и свойств СБС с высоким содержанием стирола (70–80%). Такие сополимеры находят все более широкое применение в промышленности [2], что требует целенаправленного регулирования их свойств.

Объектами исследования служили СБС, полученные радикальной и анионной сополимеризацией, а также некоторые их фракции. Синтез, выделение и очистка сополимеров осуществлены по методикам [3, 4]. Фракционирование проводили методом осадительной хроматографии на колонке с градиентом температуры и насадкой из кремнезема; растворителем служил хлороформ, осадителем – этанол [5]. Характеристики образцов сополимера представлены в табл. 1. Содержание стирола в сополимерах определено спектрально по полосе поглощения при 700 см^{-1} , отнесенной к деформационным колебаниям групп C–H ароматического ядра стирола по методике [6]. Микроструктура бутадиеновых звеньев сополимеров установлена по полосам поглощения при 910, 960 и 1645 см^{-1} , отнесенным соответственно к веерным

Таблица 1

Характеристика сополимеров бутадиена со стиролом

Образец, №	Содержание стирола, вес. %	Концентрация бутадиеновых звеньев, %			Молекулярно-массовые характеристики			Степень блочночности, S
		1,2	1,4-транс	1,4-цик	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	

Радикальная сополимеризация

1	69,5	10,9	43,8	45,3	15 100	32 150	2,45	0,126
2	68,7	13,7	45,2	41,1	8400	13 460	1,59	0,158
3	68,6	13,6	46,0	40,4	18 150	26 550	1,48	0,174
4	74,2	12,4	41,5	46,1	12 800	26 600	2,08	0,190
5	71,3	10,6	32,9	56,5	5600	9470	1,68	0,314
6	69,8	11,1	42,9	46,0	13 170	30 000	2,28	0,326

Анионная сополимеризация

7	78,4	21,3	57,7	21,0	21 660	34 850	1,61	0,390
8	70,8	15,7	41,0	43,3	5900	11 200	1,90	0,406
9	71,0	17,9	42,8	39,3	12 350	19 460	1,58	0,459
10	77,3	19,8	39,0	41,2	19 200	32 950	1,72	0,510
11	78,9	16,1	34,4	49,5	16 300	28 400	1,74	0,582
12	73,8	18,0	37,9	44,1	15 000	24 350	1,60	0,670

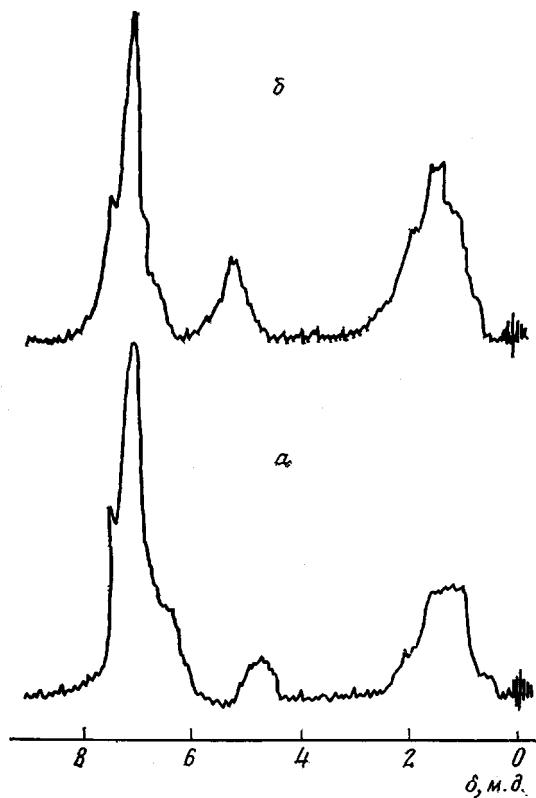


Рис. 1. Спектры ПМР сополимеров бутадиена со стиролом: *a* – радикальная сополимеризация, *b* – анионная

колебаниям связи C–H в 1,2- и 1,4-транс-звеньях и валентным колебаниям связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$, с использованием методики [7].

ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20. ММ сополимеров определяли на гель-хроматографе «Уотерс-200», со стирагелевыми колонками 10^4 , 10^3 и 10^2 Å с элюентом ТГФ при скорости элюирования 1 мл/мин по методике [8]. Калибровку хроматографа проводили по образцам полиэтиленгликолей с $M=1000$ – $60\,000$, обсчет хроматограмм – на ЭВМ.

Формирование пленок сополимеров толщиной 20–25 мкм в виде покрытий на подложках из стекла или стали производили из растворов в ксиоле при температуре 110° в течение 10 мин. Твердость покрытий определяли по маятниковому прибору МЭ-3, прочность на удар – на приборе У-1, эластичность – на прессе Эриксена по стандартным методикам [9]. Изменение ненасыщенности покрытий при старении контролировали спектрально [10] по уменьшению оптических плотностей полос поглощения 1,2,1,4-транс и связей $\text{>} \text{C}=\text{C} \text{<}$ с внутренним стандартом – полосой при 1458 cm^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям группы CH_2 .

Спектры ПМР сополимеров записывали на спектрометре «Тесла BS-487-С» при рабочей частоте 80 МГц и температуре 25° для 5%-ных растворов СБС в CDCl_3 . Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан, отсчет хим. сдвигов осуществляли с точностью $\pm 0,005$ м. д. В спектрах ПМР (рис. 1) наблюдались три группы сигналов: в области 1,55–2,50 м. д. от протонов метиленовых и метиновых групп; при 5,21 м. д. – от $\text{HC}-\text{CH}$ -протонов бутадиеновых звеньев и два сигнала в области ароматических протонов: при 7,26 м. д. для *m*- и *n*-протонов и при 6,86 м. д. от *o*-протонов стирольных звеньев [11]. Разделение сигналов от *m*-, *n*- и *o*-протонов с последующим определением их интегральных интенсивностей проведено с помощью ЭМВ. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов от *m*-, *n*- и *o*-протонов стирольных звеньев служило мерой степени микроблочности сополимеров [12]. При значительной степени микроблочности сополимера, содержащего более пяти-шести звеньев стирола в блоке (например, в случае блок-сополимера) соотношение интегральных интенсивностей сигналов от *m*-, *n*- ($I_{m,n}$) и *o*-протонов (I_o) составляет с учетом числа протонных единиц 3:2. Уменьшение этого соотношения свидетельствует об уменьшении среднечисленной длины полистирольных участков цепи сополимеров до значения менее пяти. Поэтому критерием степени микроблочности изученных сополимеров служила мера отклонения интегральной интенсивности сиг-

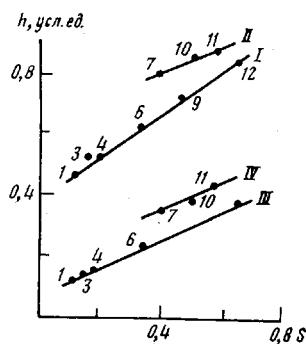


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость твердости покрытий h на основе сополимера бутадиена со стиролом от степени микроблочности S при 20 (I, II) и 40° (III, IV). Содержание стирола в сополимере: I, III – 68,6–74,2; II, IV – 77,3–78,9%. Здесь и на рис. 3, 4 номе-
ра точек соответствуют номерам образцов в табл. 1

Рис. 3. Зависимость эластичности (а) и прочности к удару (б) покрытий на основе сополимера бутадиена со стиролом от степени микроблочности S . Величины $\bar{M}_n \cdot 10^{-2}$: I – 128–216, II – 56–84, 7', 10' – образцы, пластифицированные 3% хлорпара-
фина ХП-470

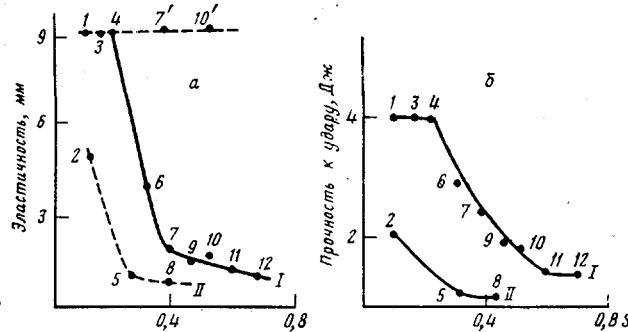


Рис. 3

нала m , n -протонов от теоретически рассчитанной $I_{m,n}^{\text{расч}} = I_0^3 / 2I_o$, где I_o – наблюдаемая интегральная интенсивность сигнала от o -протонов стирольного звена сополимеров. Значения степени микроблочности S , вычисленные из соотношения $S = I_{m,n}^{\text{расч}} / (I_{m,n} + I_o)$, приведены в табл. 1.

Зависимость скорости расхода двойных связей при старении покрытий, изменение их твердости, эластичности и прочности к удару от величины S сополимеров устанавливали в отдельных сериях опытов. Отбор образцов в каждой серии проводили таким образом, чтобы другие молекулярные параметры сополимеров, также влияющие на определяемый показатель, изменялись несущественно. Для физико-механических свойств СБС это величины ММ, ММР и содержание стирола в сополимере, а для устойчивости покрытий к старению – микроструктура бутадиеновых звеньев и величина ММ.

Зависимость твердости, эластичности и прочности к удару покрытий на основе СБС от величины S представлена на рис. 2, 3. Для двух серий образцов СБС, отличающихся содержанием звеньев стирола в сополимере: 68,6–74,2% (серия 1) и 77,3–78,9% (серия 2), рост S приводит к увеличению твердости покрытий h (рис. 2), которая приближается к твердости покрытий на основе полистирола (0,9). Зависимость $h=f(S)$ имеет линейный характер $h=h_0+KS$ при температуре 20 и 40° с коэффициентами корреляции 0,98 и 0,99.

Напротив, высокие прочностные свойства реализуются лишь для сополимеров с $S \leq 0,20$ при величине $\bar{M}_n = (12,8-21,6) \cdot 10^3$ (рис. 3), причем в этой области значений S эластичность и прочность к удару слабо зависят от величины S . Во второй области при $0,20 \geq S \geq 0,40-0,45$ отмечается резкое уменьшение эластичности и прочности к удару покрытий. Наконец, при $S \geq 0,4-0,45$ прочность к удару и эластичность вновь слабо зависят от величины S . Для покрытий на основе СБС с $\bar{M}_n = (5,6-8,5) \cdot 10^3$ характер зависимости прочностных свойств от степени микроблочности сополимеров в общем такой же, хотя проявляется эта зависимость не столь четко и при более низких значениях прочности к удару и эластичности (рис. 3).

На рис. 4 приведена зависимость относительного изменения ненасыщенности покрытий при старении на воздухе от степени микроблочности. Рост величины S при прочих равных условиях приводит к торможению окисления двойных связей (рис. 4, а). Колебания величины ММ образцов в пределах $\bar{M}_n = (12,8-21,6) \cdot 10^3$ не изменяют наблюдаемой корреляции, как и вариации в содержании стирола в сополимере от 68,4 до 78,9%. С уменьшением ММ от 8400 до 5600 характер зависимости $B=f(S)$ со-

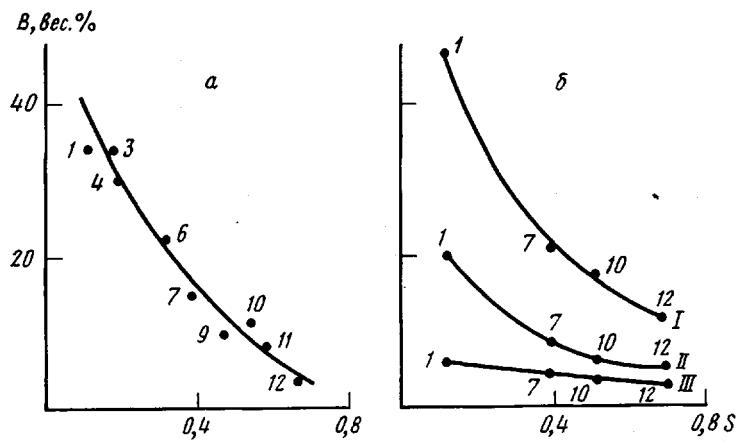


Рис. 4. Относительное изменение ненасыщенности покрытий B на основе сополимера бутадиена со стиролом при старении в зависимости от степени микроблочности S . а – изменение общей ненасыщенности при 110° через 20 ч; б – изменение содержания двойных связей при 20° через 60 сут: I – 1,4-цис-; II – 1,4-транс-; III – 1,2-звенья

храняется: экспериментальные точки ложатся на кривую, параллельную кривой рис. 4, а.

Полученные результаты оказалось возможным интерпретировать в рамках следующей структурной модели полимерных тел (материалов), построенных из бутадиен-стирольных сополимеров с различной степенью микроблочности.

Можно полагать, что полистирольные микроблоки, агрегируя в структуре полимерного тела, стремятся сформировать автономные микробласти наподобие доменов, образующихся в случае бутадиен-стирольных блок-сополимеров [13]. Сосредоточение стирольных звеньев преимущественно в таких доменах приведет соответственно к тенденции бутадиеновых звеньев также сосредоточиться в каких-то своих автономных микробластиах (в «эластичных» доменах, в отличие от «жестких» полистирольных доменов). Очевидно, что чем выше степень микроблочности сополимера, тем выраженнее доменная структура полимерного тела на его основе и тем более однородны по химическому составу сами домены полистирольные и полибутадиеновые. Взаимодействие жестких полистирольных доменов друг с другом приводит, естественно, к образованию трудно релаксирующих каркасных структур, обладающих повышенным сопротивлением деформации и тенденцией к накоплению внутренних напряжений. Напряжения в полибутадиеновых эластичных доменных структурах, наоборот, легко релаксируют.

Судя по данным (рис. 4) о зависимости скорости расходования двойных связей бутадиеновых звеньев сополимеров при строении от степени микроблочности S , при варьировании S происходит перераспределение бутадиеновых звеньев между напряженными в различной степени микробластиами. Действительно, бутадиеновые звенья, входящие в состав макромолекул (или участков макромолекул), вовлеченные в жесткую каркасную структуру, очевидно, находятся в зоне действия высоких внутренних напряжений, всегда возникающих при образовании труднорелаксирующих структур. Такие напряженные звенья обладают повышенной реакционной способностью при старении [14]. Другая часть бутадиеновых звеньев находится в составе макромолекул (или участков), примыкающих к легко релаксирующему микроблостям и поэтому более устойчива при старении. Чем больше степень микроблочности сополимера, чем выраженнее доменная структура и тем большая доля бутадиеновых звеньев оказывается выведенной из-под действия внутренних напряжений. Эффективная устойчивость к старению, измеряемая в эксперименте, при этом соответственно возрастает (табл. 2 и рис. 4).

Характер изменения физико-механических свойств при варьировании микроблочности сополимера (рис. 2, 3) также вполне понятен с позиций

Таблица 2

Изменение ненасыщенности и физико-механических свойств покрытий* на основе СБС на воздухе при 20°

Время экспозиции, сут	Содержание двойных связей, %	Твердость, усл. ед.	Эластичность по Эриксену, мм	Адгезия, баллы
0	100	0,20	9,0	1
15	86,70	0,25	9,0	1
30	79,45	0,38	0,4	2
60	66,70	0,65	0,2	3
180	48,00	0,78	0,2	4

* Покрытия толщиной 25 мкм получены из образца 1 в табл. 1.

приведенной выше структурной модели. Действительно, с увеличением степени микроблочности возрастает число жестких полистирольных доменов и (или) их размер и соответственно увеличивается тенденция к образованию жесткого каркаса из состыкованных друг с другом доменов. Поэтому такие свойства, как твердость, являются возрастающей функцией S , а прочность к удару и особенно эластичность — наоборот убывающей. Обращает на себя внимание характер зависимости эластичности от S : сначала эластичность практически не меняется, потом по достижении определенной критической величины S_{kp1} начинается область очень высокой чувствительности к увеличению микроблочности, а затем с величины S_{kp2} происходит резкий спад чувствительности. Не исключено, что при S_{kp2} развитие каркасных структур в объеме полимерного тела достигает такой стадии, когда практически все полистирольные домены оказываются в соприкосновении друг с другом, подобно так называемой стадии монолитизации, наблюдавшейся в полимеризации олигоэфиракрилатов [15, 16]. На этой стадии простейшей структурной моделью полимерного тела может служить объем, целиком заполненный шарами (доменами). Начиная с момента окончательного заполнения объема, подвижность шаров резко затрудняется. Дальнейшая же эволюция структуры с ростом S , заключающаяся в заполнении вновь образующимися доменами меньшего размера остаточного межшарового объема, уже значительно слабее влияет на подвижность шаров. Соответственно и темп уменьшения эластичности с ростом S резко замедляется (рис. 3, А). Такое же замедление темпа видно и на зависимости прочности к удару от S (рис. 3, Б), но только гораздо менее выраженное, вероятно, прежде всего потому, что длительность силового воздействия при испытании прочности на удар гораздо меньше, чем при испытании на эластичность. В результате в последнем случае меньшая доля узлов физической сетки СБС оказывается эффективной [14, с. 148]. Кроме того, прочность при ударе по физическому смыслу неоднозначно зависит от жесткости структуры: с одной стороны, увеличение жесткости при быстрых нагрузках увеличивает тенденцию к хрупкому разрушению, а с другой — этот эффект частично компенсируется чисто прочностным сопротивлением разрушению, возрастающим с жесткостью. Такую же компенсацию можно полагать и в случае измерения твердости по методике, примененной в настоящей работе (рис. 2).

Также вполне вероятно, что при S_{kp1} эволюция структуры сополимеров достигает стадии, когда обособление бутадиеновых и стирольных доменов и взаимодействие последних друг с другом начинает влиять на физико-механические свойства сополимеров (рис. 3). Эксперименты с пластифицированными образцами подтверждают такое предположение.

Введение в сополимер добавок, пластифицирующих полистирольные блоки, размягчает жесткие домены, сближает их по свойствам с эластичными. При пластификации должно происходить превращение двухдоменной структуры, содержащей домены двух типов, различающихся как по химическому составу, так и по физическим свойствам, в практически однодоменную. В такой структуре, состоящей из доменов химически разно-

тических, но близких по физическим свойствам, физико-механические свойства уже не должны зависеть от степени микроблочности, влияющей на соотношение преимущественно полибутадиеновых и полистирольных доменов, что согласуется с экспериментом (штриховая линия на рис. 3, а).

Влияние среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n на физико-механические свойства изученных бутадиен-стирольных сополимеров удается проследить достаточно отчетливо (рис. 3, кривые I, II). Уменьшение \bar{M}_n в 2–3 раза приводит при фиксированных значениях микроблочности к ухудшению таких свойств сополимеров, как прочность к удару и эластичность, тоже в основном в 2–3 раза, уменьшаясь в некоторых случаях (например, эластичность при микроблочности $\sim 0,3$, рис. 3, а) даже $b \sim 10$ раз. Прочность к удару и эластичность мало чувствительны к содержанию стирола в сополимерах в изученном интервале варьирования 68–78%. Твердость же оказалась достаточно чувствительной к содержанию стирола даже в этом узком интервале (рис. 2, кривые а и б, в и г). Физико-механические характеристики СБС оказались также малочувствительными к изменению ММР в интервале 1,48–2,28 (табл. 1, рис. 2, 3).

Таким образом, в настоящей работе наблюдали неожиданно сильную зависимость свойств высокостирольных СБС от степени их микроблочности. Обсуждение характера этой зависимости в рамках доменной структурной модели привело к выводу о сильном взаимодействии жестких обогащенных стиролом доменов друг с другом с образованием каркасных структур с высоким уровнем внутренних напряжений.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Масагутова Л. В., Гусева В. И.* Каучук и резина, 1972, № 9, с. 4.
2. *Манеров В. Б., Могилевич М. М., Гаджиев Т. А.* Лакокрасоч. материалы и их применение, 1983, № 5, с. 21.
3. *Исмаилов Р. Г., Алиев С. М., Мамедалиев Р. М., Агаева М. А.* Азерб. нефт. хоз-во, 1968, № 2, с. 39.
4. *Манеров В. Б., Коноваленко Н. А., Могилевич М. М., Самоцветов А. Р., Попов С. Д., Проскурина Н. П.* Лакокрасоч. материалы и их применение, 1984, № 5, с. 7.
5. *Шилов А. Д., Басов Б. К., Эльтеков Ю. А.* Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 653.
6. *Травникова Н. И., Крыловецкая И. А., Филиппов Г. П.* В кн.: Промышленность СКР. Реф. сб., 1975, № 3, с. 15.
7. *Леонова Н. И., Тихомиров Б. И., Якубчик А. И.* Высокомолек. соед., 1963, т. 5, № 3, с. 305.
8. *Перри С., Амос Р., Брюэр П.* Практическое руководство по жидкостной хроматографии. М.: Мир, 1974. 260 с.
9. *Карякина М. И.* Лабораторный практикум по испытаниям лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1977. 239 с.
10. *Алексеева И. А., Спасский С. С.* Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 11, с. 1645.
11. *Бови Ф. А.* ЯМР высокого разрешения макромолекул. М.: Химия, 1977, с. 130, 135.
12. *Mochel V. D.* Macromolecules, 1969, v. 2, № 5, p. 537.
13. *Shibayama M., Hachimoto T., Kawai H.* Macromolecules, 1983, v. 16, № 9, p. 1434.
14. *Казале А., Портрет Р.* Реакция полимеров под действием напряжений. Л.: Химия, 1983. 440 с.
15. *Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983, с. 66.
16. *Березин М. П., Королев Г. В.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1872.

Ярославский политехнический институт
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5.XI.1984

INFLUENCE OF THE CHARACTER OF UNITS DISTRIBUTION ON PROPERTIES OF BUTADIENE-STYRENE COPOLYMERS

*Mogilevich M. M., Shapiro Yu. Ye., Manerov V. B.,
Korolev G. V., Yermilova T. A.*

S um m a r y

The influence of the character of distribution of styrene units in copolymer chains on physico-mechanical properties and ageing resistance of copolymers has been studied for butadiene-styrene copolymers having high content of styrene (67-79%) and controlled molecular parameters (MM, MMD, microstructure of butadiene units). The essential dependence of properties on the character of distribution was found. The obtained results are discussed in the framework of the domain structural model of a polymer.