

УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ,
ДЕФОРМИРОВАННЫХ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

**Никонорова Н. И., Кученева Т. В., Тимонина Н. Д.,
Ефимов А. В., Бакеев Н. Ф.**

Изучен процесс деформации бутадиен-стирольных блок-сополимеров в широкой области составов в присутствии жидких сред различного термодинамического сродства к блокам. Установлено, что деформация блок-сополимеров с большим содержанием жесткой фазы (>50%) в жидкостях, не вызывающих набухания полимеров (спирты), сопровождается снижением $\sigma_{\text{вз}}$ и резким уменьшением ϵ_r . Эффективность действия таких сред зависит от морфологии, размера и дисперсности по размерам существующих фаз. Среды, обладающие пластифицирующим действием как для самой матрицы, так и для дисперсной фазы более резко уменьшают $\sigma_{\text{вз}}$ и ϵ_r , особенно если среды имеют предпочтительное сродство к твердой фазе.

Эксплуатация полимерных изделий протекает в контакте со средами различной природы, некоторые из которых способны резко изменять физико-механические свойства материалов. Проведены многочисленные исследования, посвященные влиянию жидких сред на механические свойства стеклообразных и кристаллических полимеров и выяснению механизма взаимодействия между жидкостью и твердым полимером; также появились работы, выполненные для полимеров, находящихся выше T_c (каучуков) [4–8]. Действие жидких сред на свойства блок-сополимеров представляет интерес, поскольку в таких полимерах существуют твердая и эластичная фазы, морфологию которых можно варьировать в зависимости от состава блок-сополимера, растворителя и ряда других факторов [1–3]. Микрогетерогенная структура блок-сополимеров открывает возможность селективного действия жидкости на фазы, т. е. можно варьировать природу среды от инертной (т. е. не вызывающей набухания макромолекул) до селективно пластифицирующей одну из фаз.

Цель настоящей работы — выяснение закономерностей влияния жидких сред различного термодинамического сродства на структурно-механическое поведение бутадиен-стирольных блок-сополимеров различного состава и их композиций с полистиролом:

В качестве объектов исследования использовали ряд бутадиен-стирольных блок-сополимеров типа СБС с различным содержанием ПС-блока и композиций с ПС на их основе¹. Молекулярная масса блок-сополимеров составляла $\sim 10^5$. Ниже приведен состав образцов.

Образец [ПС], вес. %	СБС-I	СБС-I.1	СБС-I.2	СБС-III	СБС-V	СБС-VI
	30	50	67	45	50	80

Здесь образец СБС-I.1 относится к композиции на основе СБС-I с добавлением соответствующего количества ПС ($M=1,5 \cdot 10^4$). В образце СБС-III макромолекулы имеют радиальное четырехлучевое строение. Образцы блок-сополимеров в виде пленок толщиной от 200 до 500 мкм получали из 4%-ного раствора полимера в толуоле на поверхности целлофана испарением растворителя при комнатной температуре. Пленки высушивали в вакууме до постоянного веса и отжигали при 80–90° в течение 2 ч. Пленки из смеси блок-сополимеров и ПС готовили аналогично.

Механические испытания пленок блок-сополимеров на воздухе и в контакте с жидкими средами проводили на динамометре фирмы «Instron» (модель 1122) при комнатной температуре. Использовали образцы в виде двухсторонних лопаток с раз-

¹ Образцы, синтезированные методом анионной полимеризации в Воронежском филиале ВНИИСК, любезно предоставлены Т. Б. Агатовой.

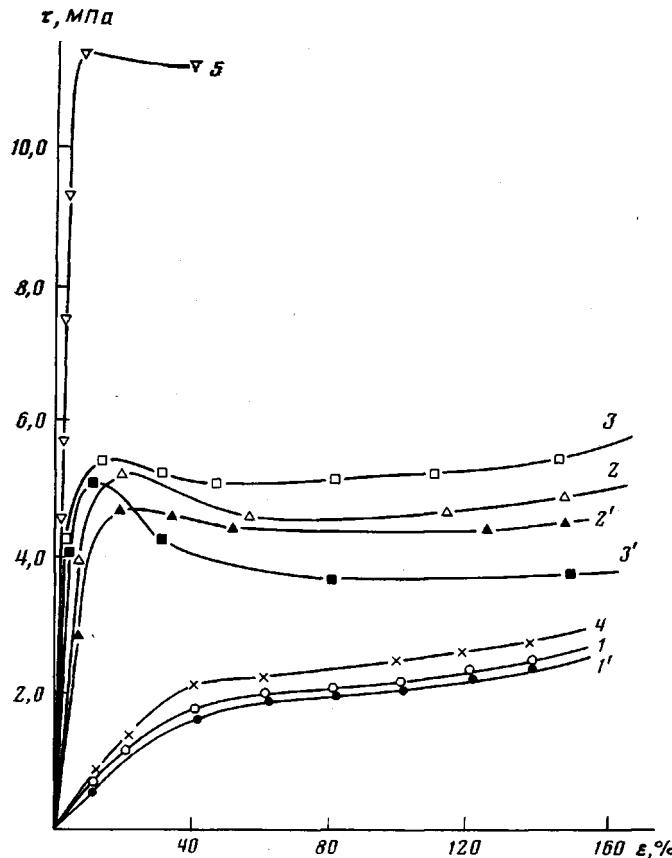


Рис. 1. Динамометрические кривые растяжения блок-сополимеров на воздухе (1–5) и в этаноле (1'–3'). $\epsilon_p = 2100$ (1), 1000 (2), 1200 (3), 1350 (4), 40 (5), 1400 (1'), 600 (2') и 800% (3'). Скорость растяжения 5 мм/мин

мером рабочей части 5×10 мм. В качестве жидких сред использовали жидкости, практически не вызывающие набухания блок-сополимеров (этанол, бутанол, гептанол) и вызывающие значительное набухание блок-сополимеров (гексадекан, дигидрофталат (ДБФ)).

Морфологию блок-сополимеров изучали методом просвечивающей электронной микроскопии, контрастируя образцы парами тетраокиси осмия. Структуру поверхности образцов после деформирования в жидких средах исследовали в напряженном состоянии в сканирующем микроскопе «Hitachi S-500».

Как известно, изменение состава блок-сополимера вызывает изменение его морфологии [1, 2]. При содержании жесткого блока до 35%, матрица образована эластичной фазой, а ПС-домены, имеющие сферическую или цилиндрическую форму, выполняют одновременно функцию узлов эластомерной сетки и мелкодисперсного усиливающего наполнителя (так называемые термоэластопласти). При содержании жесткого блока до 50–60% обе фазы становятся непрерывными (ламелярная структура). Дальнейшее увеличение содержания жесткого блока приводит к инверсии фаз, т. е. матрицей становится стеклообразная фаза, в которой расположены дискретные домены из эластичной фазы. Подобные системы могут моделировать наполненные пластики [1]. Таким образом, варьируя лишь состав блок-сополимера, можно реализовать различные по свойствам материалы.

На рис. 1 представлены кривые растяжения бутадиен-стирольных блок-сополимеров на воздухе. Для образца I (содержание ПС-фазы составляет 30%) динамометрическая кривая имеет вид, характерный для усиленных каучуков (кривая 1). В результате увеличения содержания жесткого блока резко изменяется форма динамометрической кривой (кривая 3), за-

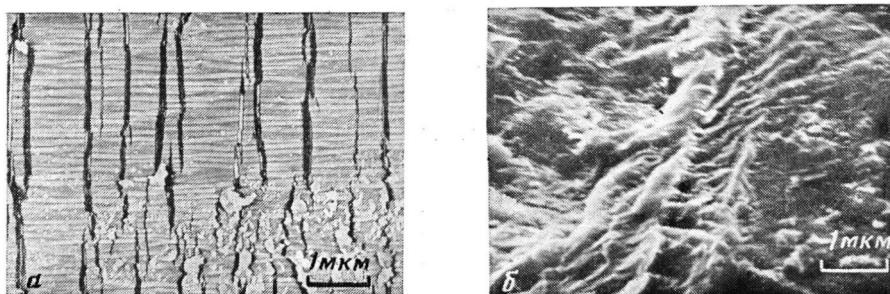


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии образцов СВС-III (а) и СВС-VI (б), деформированных в этаноле

метно возрастает модуль упругости и уровень напряжений σ , при которых происходит развитие деформации. Следует отметить, что вид кривых определяется не только содержанием стеклообразной фазы. При одинаковом ее содержании морфология блок-сополимеров играет важную роль (кривая 2 для образца V с ламеллярной структурой и кривая 4 для композиции СВС I.1 с содержанием ПС-фазы также 50%, но имеющей ПС-включения в ПБ-матрице).

Для выяснения влияния жидких сред на механическое поведение блок-сополимеров и их композиций использовали два типа жидкостей. К первому типу относятся жидкости, практически не вызывающие набухания компонентов блок-сополимеров. Влияние такого типа сред на деформационные свойства блок-сополимеров изучали на примере спиртов: этанола, бутанола, гептанола. Другой тип жидкостей представляли среды, в которых селективно набухает только одна из фаз: для ПБ-фазы использовали углеводороды (додекан, гексадекан), а для ПС — дибутилфталат. Оказалось, что поведение блок-сополимеров в процессе растяжения в присутствии спиртов определяется составом сополимера. Было установлено, что вид динамометрических кривых до момента разрыва практически не меняется для блок-сополимеров, имеющих ПБ-матрицу. Контакт полимера со спиртами приводит к уменьшению разрывных удлинений ε_p и разрывной прочности образца (рис. 1, кривая 1'). В дальнейшем в качестве критерия эффективности действия жидкой среды использовали отношение разрывных удлинений полимера, деформируемого в среде, к разрывным удлинениям на воздухе: $f_e = \varepsilon_p^{sp}/\varepsilon_p^0$.

Эффективность действия спиртов на блок-сополимеры возрастает в ряду этанол — бутанол — гептанол. Поскольку спирты практически не вызывают набухания образцов, можно полагать, что их действие на механические характеристики блок-сополимеров имеет адсорбционную природу и является проявлением эффекта Ребиндера. Иначе ведут себя блок-сополимеры, в которых ПС-фаза является непрерывной и составляет 50% и более при деформировании в этаноле. Наблюдается понижение напряжения стационарного развития деформации и уменьшение ε_p (рис. 1, кривые 2', 3'). Методом сканирующей электронной микроскопии изучали структуру поверхности деформированных в спирте образцов в напряженном состоянии (рис. 2, а, б). Как видно, процесс деформации сопровождается возникновением микротрецин, морфологически сходных с микротрецинами, обнаруженными в стеклообразных полимерах, деформированных в адсорбционно-активных средах [4]. Микротрецины расположены перпендикулярно к оси вытяжки полимера и часто прорастают через все поперечное сечение образца блок-сополимера. При растяжении таких образцов в спиртовом растворе красителя наблюдали прокрашивание образцов, что также свидетельствует о наличии пор в деформированных образцах. Следует заметить, что прокрашивание не происходит при деформировании в спиртовых растворах образца I.

Поскольку при деформировании образцов с содержанием ПС-фазы 50% и более происходит изменение не только ε_p , но и σ_{bd} , можно ввести эффек-

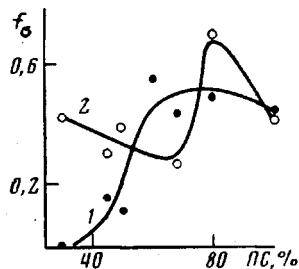


Рис. 3

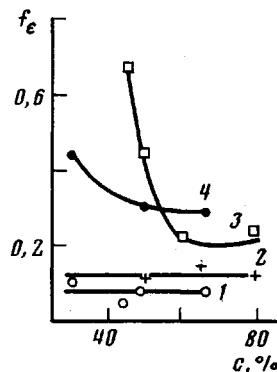


Рис. 4

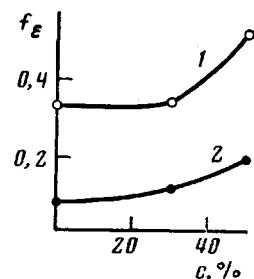


Рис. 5

Рис. 3. Зависимость эффективности действия f_σ от содержания ПС-фазы в образцах, деформированных в этаноле (1) и в гексадекане (2)

Рис. 4. Зависимость эффективности действия f_ϵ от содержания ПС-фазы в образцах, деформированных в ДБФ (1), гексадекане (2) и в этаноле (3) для СБС-III, и композиций с ПС и СБС-VI, а также в этаноле для СБС-I и композиций с ПС (4)

Рис. 5. Зависимость эффективности действия f_ϵ от количества наполнителя (мела) в латексной пленке НК, деформированной в этаноле (1) и в гексадекане (2)

$$\text{тивность действия спирта } f_\sigma = \frac{\sigma_{\text{вз}}^{\text{в}} - \sigma_{\text{вз}}^{\text{ср}}}{\sigma_{\text{вз}}^{\text{в}}} \text{ как величину относительного}$$

снижения $\sigma_{\text{вз}}$ при деформировании в среде по сравнению с воздухом.

На рис. 3 представлена зависимость f_σ от содержания ПС в блок-сополимере. Кривая имеет немонотонный вид, происходит резкое возрастание f_σ в довольно узком концентрационном интервале (10%) и достигается предельное значение f_σ , равное f_σ чистого ПС, деформированного в спирте ($f_\sigma^{\text{сп}} = 0,45 - 0,50$). При дальнейшем увеличении содержания ПС-фазы значение f_σ остается постоянным. Как известно, процесс деформирования ПС в спирте сопровождается возникновением и прорастанием специфических микротрещин, что приводит к снижению $\sigma_{\text{вз}}$ [8, 9]. Следовательно, можно предположить, что механизм деформации блок-сополимеров, имеющих непрерывную ПС-фазу, по аналогии с деформацией чистого ПС можно описать возникновением микротрещин. Такое предположение подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 2) и результатами растяжения образцов в спиртовом растворе красителя. Возникает вопрос, каково влияние ПБ-фазы на процесс деформации. Известно, что действие спирта на линейный ПБ приводит к резкому уменьшению значений ϵ_p [7]. При деформировании ПС в спирте значения ϵ_p практически не изменяются, а иногда даже возрастают. Обнаружено, что увеличение доли ПС-фазы независимо от морфологии образца сопровождается повышением эффективности действия спирта f_ϵ . При этом максимальное значение f_ϵ отличается для образцов различной морфологии (выше значение для блок-сополимеров с непрерывной ПС-фазой). Поскольку доля ПБ-фазы уменьшается для образцов от СБС-III до СБС-VI, естественно, что снижение f_ϵ за счет действия спиртов на ПБ-фазу не вполне правомерно. Возможно, увеличение доли ПС приводит к более напряженному состоянию ПБ-цепей и возникновению большого количества «опасных дефектов» при деформировании в спиртах.

Следует отметить, что наиболее резкий характер изменения от содержания ПС наблюдается для сополимеров с непрерывной ПС-фазой (рис. 4, кривая 2). Таким образом, максимальная эффективность действия спирта на деформационно-прочностные характеристики как по f_σ , так и по f_ϵ наблюдается в том случае, когда либо ПС-фаза непрерывна, либо содержание ПС-фазы составляет $>50\%$ с высокой степенью дисперсности ПС-доменов в ПБ-матрице (например, композиция СБС-I.1).

Распределение частиц ПС-доменов по размерам играет важную роль при деформировании образцов в ненабухающих жидкостях (спиртах).

Наблюдали более резкое изменение механических характеристик для композиционных материалов, чем для исходного блок-сополимера при одинаковом содержании ПС-фазы. Отмечается тот факт, что возникновение трещин в блок-сополимерах при деформировании в спиртах происходит при довольно низких уровнях напряжения по сравнению с чистым ПС ($\sigma_{\text{вз ПС}}^{\text{сп}} = 40 \text{ МПа}$, а для СБС-VI с 80% ПС-фазы $\sigma_{\text{вз СБС}}^{\text{сп}} = 7 \text{ МПа}$).

Представляет интерес, какова роль доменов ПС, выполняющих функцию активного наполнителя в процессе деформирования блок-сополимеров в жидких средах. В этой связи следует рассмотреть деформационное поведение наполненных эластомеров в жидких средах, для чего использовали латексную пленку НК с различным содержанием инертного наполнителя — мела (30 и 50%)². Размер частиц наполнителя ~3000 Å.

Как и в случае блок-сополимеров, спирты снижают значения ε_p , не меняя формы динамометрической кривой. Однако для наполненных каучуков наблюдается иная, чем для блок-сополимеров, закономерность действия среды в зависимости от содержания наполнителя (рис. 5). С увеличением количества наполнителя эффективность действия спирта уменьшается; что, по всей вероятности, можно объяснить уменьшением доли каучуковой фазы. Следует отметить, что при одинаковой весовой доле наполнителя (НК-30 и образец I) эффективность действия спирта выше для наполненного каучука.

Можно представить, что в блок-сополимере ПС-фаза выполняет двойственную функцию. При небольшом содержании ПС и малых размерах дисперсной фазы (~100–150 Å) ПС-домены, являясь прочными узлами полибутадиеновой сетки, увеличивают стойкость ПБ-фазы к действию жидкой среды. Увеличение содержания ПС-фазы или ее размера облегчает возникновение трещин, а домены из ПБ-фазы, размер которых невелик (~150 Å), не являются существенным препятствием для их распространения. Появление трещин (рис. 2, кривая 2') приводит к спаду напряжения развития деформации.

Таким образом, эффективность действия сред, не вызывающих набухания полимера для композиционных материалов, зависит от природы наполнителя. В том случае, когда среда оказывает воздействие на механическое поведение самого наполнителя (например, ПС — спирт для бутадиен-стирольных блок-сополимеров), эффективность действия среды определяется размером, дисперсностью по размерам и морфологией наполнителя.

Изучено механическое поведение композиций блок-сополимера с полистиролом. Известно, что образование устойчивости дисперсии ПС в присутствии блок-сополимера возможно как за счет солюбилизации ПС молекул в ПС-домен сополимера, так и за счет образования стабилизирующего слоя из молекул блок-сополимера на поверхности ПС-частиц [10].

Обнаружено, что введение 20% ПС в образец СБС-I не приводит к изменению морфологии блок-сополимера, по-прежнему матрицей остается каучуковая фаза, хотя общее содержание ПС в композиции составляет 50%. Наблюдали увеличение размеров ПС-доменов и уширение распределения их по размерам. Вид динамометрических кривых в первую очередь определяется морфологией полимера при одинаковом валовом составе эластичной и твердой фаз (кривые для СБС-I.1 и СБС-V).

В работе было также исследовано влияние жидких сред, способных вызывать селективное набухание одной из фаз блок-сополимера (пластифицирующие жидкости) на механическое поведение сополимеров. Известно, что гексадекан обладает предпочтительным сродством к ПБ. Блок-сополимеры различного состава с достаточно высокой скоростью (при 20°) набухают в гексадекане. Равновесное набухание достигается в течение 24 ч и его абсолютное значение увеличивается по мере уменьшения содержания ПС-фазы (при комнатной температуре гексадекан практически не вызывает набухание чистого ПС). Деформирование блок-сополимеров различного состава существенно снижает прочность и разрывные удлинен-

² Образцы пленок из НК с мелом любезно предоставлены сотрудником НИИР Т. И. Козиной.

ния образцов по сравнению с их значениями на воздухе. Результаты, представленные на рис. 4, свидетельствуют о том, что гексадекан оказывает более сильное действие на механические свойства блок-сополимеров, чем спирты.

Поскольку гексадекан способен сорбироваться в ПБ-фазу, эта жидкость может оказывать пластифицирующее действие на блок-сополимер. Действительно, образцы блок-сополимеров, набухшие до равновесия в гексадекане и деформируемые на воздухе, характеризуются более низкими значениями разрывного удлинения и прочности по сравнению с непластифицированным полимером (таблица). В то же время оказалось, что разрывные удлинения образца III, набухшего до равновесия в гексадекане и деформированного на воздухе, близки соответствующей характеристике непластифицированного полимера, деформируемого в контакте с жидкостью средой.

Влияние предварительного набухания на деформационно-прочностные характеристики СБС-III в гексадекане

Образец	σ_{B3} , МПа	ε_p , %	σ_{B3} , МПа	ε_p , %
	воздух	гексадекан		
Исходный (непластифицированный)	4,3	1200	3,1	245
Набухший до равновесия в гексадекане	1,6	270	1,5	245

Следует заметить, что гексадекан является адсорбционно-активной жидкостью для чистого ПС. Процесс деформации ПС в гексадекане протекает с образованием микротрещин. При этом уменьшается величина σ_{B3} , но значение ε_p возрастает (почти в 2 раза). Механизм действия гексадекана на механическое поведение блок-сополимера довольно сложен. С одной стороны, в процессе деформирования блок-сополимера в гексадекане время контакта образца с жидкостью средой составляет несколько минут, а равновесное набухание достигается за 24 ч. Поэтому представленные данные, на наш взгляд, свидетельствуют о том, что изменение механических характеристик блок-сополимера обусловлено адсорбционным влиянием среды на полимер. Для образцов, деформированных в гексадекане, наблюдали немонотонный характер изменения f_e от содержания ПС-фазы в сополимере. Причем максимальное значение f_e превышает f_e для чистого ПС, деформированного в гексадекане. Можно предположить, что более эффективное снижение величины f_e для блок-сополимера СБ-VI обусловлено дополнительным пластифицирующим действием цепей ПБ. Эффективность f_e действия гексадекана на механические свойства блок-сополимера практически сохраняется постоянной независимо от содержания ПС-фазы (рис. 4).

В качестве селективного растворителя для ПС-фазы применяли ДБФ. Деформирование образцов каучука в ДБФ свидетельствует о полной инертности этой среды по отношению к полизопрену и его композициям с мелом. НК практически не набухает в ДБФ.

Сильное пластифицирующее действие ДБФ на ПС-фазу заметно ослабляет сетку ПС-доменов, вследствие чего резко снижаются разрывные удлинения (так, для СБС-III — в 20 раз) при деформировании в этой жидкости.

Таким образом, использование жидкостей, обладающих пластифицирующим действием как для самой матрицы, так и для доменов, приводит к более резкому изменению физико-механических свойств блок-сополимеров. Обращает на себя внимание тот факт, что в случае, когда домены перестают быть активными наполнителями и прочными узлами каучуковой фазы (при вытяжке в ДБФ), наблюдается более резкое уменьшение механических характеристик по сравнению с действием других сред.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блок-сополимеры/Под ред. Ношлея А., Мак-Грата Д. М., 1979. С. 439.
2. Holden G., Bishop E., Legge N. // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 26. № 1. P. 113.
3. Sadron C., Gallot Y. // Makromolek. Chem. 1973. B. 164. S. 301.
4. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. С. 99.
5. Kambour R. P. // Macromolec. Revs. 1973. V. 7. № 1. P. 1.
6. Ефимов А. В., Бондарев В. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1690.
7. Курбаналиев М. Б. Дис. ... докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1983. С. 108.
8. Синевич Е. А., Огородов Р. П., Бакеев Н. Ф. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. № 6. С. 1383.
9. Kramer E., Krenz H., Ast D. D. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 2211.
10. Tuzar Z., Kratochvil P. // Makromolek. Chem. 1981. B. 182. S. 1751.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
17.XII.1985

MÉCHANICAL PROPERTIES OF BLOCK COPOLYMERS STRAINED IN LIQUID MEDIA

Nikonorova N. I., Kucheneva T. V., Timonina N. D.,
Yefimov A. V., Bakeev N. F.

Summary

Deformation of butadiene-styrene block copolymers has been studied in the wide range of compositions in the presence of liquid media of various thermodynamic affinity to blocks. Deformation of block copolymers having the high content of the rigid phase (>50%) in liquids not resulting in swelling (alcohols) is shown to be accompanied by decrease of σ_{fr} and sharp decrease of ε_s . The efficiency of action of such media depends on morphology, size and size dispersion of existing phases. The media acting as plasticizers both for a matrix and dispersive phase more sharply decrease σ_{fr} and ε_s , especially when these media have the preferable affinity to the solid phase.