

4. Gaidelis V., Krisciunas V., Montrimas E. // Thin Solids Films. 1976. V. 38. № 1. P. 9.
5. Melby L. R., Harder R. J., Hertler W. R., Manler W., Benson R. E., Mochel W. E. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. № 11. P. 3374.
6. Ахмедов Х., Рахимова М. М., Каримов Х. С., Черкашин М. И. // Докл. АН ТаджССР. 1982. Т. 25. № 1. С. 24.
7. Тензометрия в машиностроении: Справочное пособие/Под ред. Макарова Р. А. М., 1975. С. 288.
8. Берлин А. А., Бродзели М. И., Власова Р. М., Елигулашвили И. А., Гурциев С. И., Керцман Э. Л., Сёмкин В. Н., Шерле А. И. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 4. № 15. С. 885.
9. Харитонов Е. В. Диэлектрические материалы с неоднородной структурой. М., 1983. С. 128.

Физико-технический институт
им. С. У. Умарова АН ТаджССР

Поступила в редакцию
9.III.1988

УДК 541.64:539(2+3)

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МОРФОЛОГИЮ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

Репин В. П., Лакиза В. В., Шеин В. С.

Известно [1, 2], что морфология и свойства поликомпонентных систем, например блок-сополимеров, определяются условиями получения образцов, в частности природой растворителей, которые в зависимости от характера взаимодействия с разнородными блоками делят [1, 2] на общие и селективные (перекрестно-селективные [3]). При использовании общего растворителя непрерывная матрица двухфазных полимеров формируется из участков цепей, имеющих лучшее термодинамическое сродство с этим растворителем. При использовании перекрестно-селективных растворителей [3, 4] непрерывную фазу образуют блоки, которые лучше растворяются в растворителе с более высокой температурой кипения.

Однако системы, в которых перекрестно-селективные растворители образуют азеотропную смесь, до настоящего времени не исследованы, несмотря на возможность получения с помощью только одной пары растворителей материалов с регулируемыми структурой и свойствами. В настоящей работе рассмотрено влияние этой системы растворителей на морфологию и свойства пленок бутадиен-стирольного каучука ДССК-45.

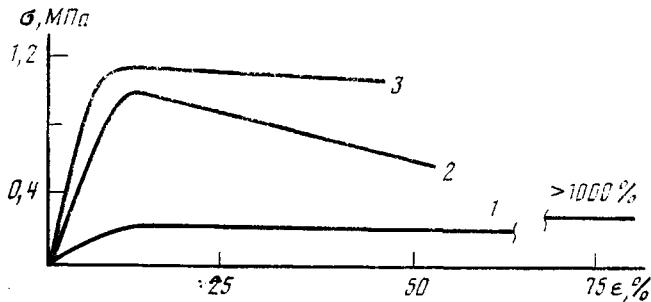
Объектом исследования служил синтезированный в Воронежском филиале ВНИИСК каучук ДССК-45/30 строения СБ-С [5], где СБ – блок со статистическим распределением звеньев стирола и бутадиена, С – блок ПС (30 вес. %). По сравнению с другими марками ДССК влияние типа растворителя на изменение морфологии и свойств исследуемого каучука наиболее значительно, так как его разнородные блоки имеют наибольшее различие по составу.

Характеристическая вязкость образца в толуоле при 298 К составляет 1,2 дл/г.

| Образец | Сополимер СБ-С | Блок СБ |
|--|-------------------|------------|
| Содержание стирола, вес. %: | | |
| связанного | 46,6 | 25,6 |
| блочного | 30,4 | 9,5 |
| статистического | 16,2 | 16,1 |
| Содержание звеньев бутадиена, вес. %: | | |
| 1,4-присоединение | 53,4 | 74,4 |
| 1,2-присоединение | 47,9 | 66,2 |
| 1,2-присоединение | 5,5 | 8,2 |
| Содержание блочного стирола (химический анализ), вес. % | | |
| | 27,2 | 4,6 |

Общее содержание и долю ПС в виде блоков определяли методами ПМР на спектрометре «Тесла БС-497» и химического анализа [6]. Электронно-микроскопические снимки пленок, отлитых из растворов, получали на приборе «Тесла БС-500» по методике [7]. Температурные переходы в образцах исследовали на горизонтальном крутильном маятнике с подложкой при частоте 2,3 Гц [8]. Зависимость нагрузка – деформация при растяжении пленок определяли на разрывной машине ZM-10 (ГДР) с устройством для автоматической записи диаграмм растяжения при скорости деформирования 46 мм/мин. Образцы отливали из 10%-ных растворов каучука в смеси *n*-гексана и МЭК, высушивали в течение 3 сут при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянного веса при 313 К.

n-Гексан и МЭК при соотношении по объему 74 : 26 образуют азеотропную смесь с минимумом температуры кипения [9]. Избыток одного из компонентов в исходном растворе по мере испарения азеотропной смеси приводит к обогащению жидкой фазы этим растворителем. Блоки сопо-



Кривые напряжение – деформация образцов ДССК-45, полученных из растворов в *n*-гексане и МЭК при объемном соотношении 90 : 10 (1), 65 : 35 (2), 30 : 70 (3)

лимера, для которых избыточный растворитель является селективным, образуют непрерывную матрицу, другие – дискретную фазу.

Этот механизм формирования структуры пленок ДССК-45 подтверждается следующими электронно-микроскопическими данными (таблица). При небольшом содержании МЭК в растворе (10 и 26 об.%) морфология пленок представлена дискретной фазой ПС в матрице из блоков сополимера строения СБ. В первом случае такая структура обусловлена избыточным содержанием в растворе *n*-гексана – селективного растворителя для этих блоков и, во-втором – лучшим термодинамическим сродством блоков статистического строения к смешанному растворителю, который при составе 74 : 26 об. % можно рассматривать в качестве общего растворителя. С увеличением содержания в растворе МЭК (селективного растворителя для ПС-блоков) формируются следующие морфологические типы структуры: ячеистая структура типа «сетка в сетке», состоящая из цепочек ПС, пронизывающих объем полидиеновой фазы; дискретная эластомерная фаза в жесткой ПС матрице.

Свойства пленок ДССК-45

| Объемное соотношение <i>n</i> -гексана и МЭК | Характеристика непрерывности фаз (электронная микроскопия) | Отношение квадратов частот колебаний, f_{173}^2/f_{293}^2 | Тип поведения полимера при 293 К |
|--|--|---|----------------------------------|
| 90 : 10 | Матрица из блоков статистического строения | 2,49 | Эластомер |
| 74 : 26 | То же | 2,28 | « |
| 70 : 30 | «сетка в сетке» | 1,87 | Промежуточный |
| 65 : 35 | То же | 1,92 | « |
| 50 : 50 | « | 1,76 | « |
| 30 : 70 | Матрица из ПС-блоков | 1,13 | Жесткий пластик |

Поведение образцов ДСК-45 при деформировании подтверждает реализуемые типы структуры пленок, деформационные свойства которых зависят от природы матрицы и морфологии дисперсной фазы. При растяжении образцов с непрерывной фазой из эластичных блоков каучука зависимость напряжение — деформация (рисунок) является типичной для каучукоподобного неспицтого полимера. Деформационные кривые образцов с непрерывной ПС матрицей приобретают признаки, характерные для стеклообразных полимеров. Деформация образцов с промежуточным типом структуры «сетка в сетке» приводит к перераспределению напряжений между микрофазами. После разрушения ПС-каркаса, образованного физическими связями, напряжения передаются на непрерывную эластичную фазу, происходит ее деформация и разрушение.

Данные релаксационной спектроскопии, а именно, отношение квадратов частот f^2 свободнозатухающих колебаний в условиях одинаковой жесткости всех образцов, т. е. в стеклообразном состоянии обоих типов блоков (при 173 К), и в зоне между T_c ПС-блоков и блоков строения СБ (при 293 К), являющееся качественной характеристикой жесткости образца [10], также указывают на увеличение жесткости образцов более, чем в 2 раза при изменении соотношения компонентов в смешанном растворителе от 90 : 10 до 30 : 70 об. %.

Таким образом, применение системы перекрестно-селективных растворителей, образующих азеотропную смесь с минимумом температуры кипения, позволяет получить из одного и того же сополимера блочного строения различные по структуре материалы соответственно с эластичными, жесткими или промежуточными свойствами.

Анализ полученных результатов и данные работ [1—4] позволяют провести классификацию растворителей по их способности к избирательному формированию структуры и свойств сополимера блочного строения: общие растворители для разнородных блоков сополимера; перекрестно-селективные, не образующие азеотропную смесь; перекрестно-селективные, образующие азеотропную смесь.

Использование растворителей первых двух классов не позволяет реализовать все возможные для сополимеров типы структуры и соответствующие им свойства. Применение растворителей третьего класса дает возможность направленно регулировать морфологию и свойства блочных сополимеров при переработке их из растворов. Используя только одну пару растворителей, можно реализовать структуру практически любого типа и получить материалы с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры/Под ред. Годовского Ю. К. М., 1980. С. 204.
2. Роговина Л. З. // Синтез и свойства блок-сополимеров. Киев. 1983. С. 102.
3. Никонорова Н. И., Авербух М. З., Быстрова Н. И., Касаикин В. А., Розиноер Я. М., Шаталов В. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. // Коллоид. журн. 1977. Т. 39. № 5. С. 863.
4. Репин В. П., Вострикова Е. К., Шеин В. С., Погорельская В. П., Молчадский А. С. М., 1982. 14 с. — Деп. в ЦНИИТЭнефтехим. 27.04.82, № 47вх-Д82.
5. Шаталов В. П., Ковтуненко Л. В., Розиноер Я. М., Ковалев Н. Ф., Холодницкая Г. В. // Синтетический каучук/Под ред. Гармонова И. В. Л., 1983. С. 215.
6. Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольц В. С. Контроль производства синтетических каучуков. Л., 1980. С. 199.
7. Репин В. П., Погорельская В. П., Шутилин Ю. Ф., Шеин В. С., Носова М. В. А. с. 954399 СССР // Б. И. 1982. № 32.
8. Балашов Ю. С., Бондарев М. М., Гречишник В. А., Шаталов В. Г. А. с. 785691 СССР//Б. И. 1980. № 45.
9. Гордон А., Форд Р. Спутник химика/Пер. с англ. под ред. Розенберга Б. Л., Коппеля С. И. М., 1976. С. 36.
10. Шутилин Ю. Ф. Температурные переходы в эластомерах. М., 1984. С. 38.