

## ВЛИЯНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИДИЕНСТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ИХ АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Белкина Е. В., Туторский И. А., Евреинов Ю. В.

Термоэластопласти применяются без добавок или в виде композиций для изготовления эластичных изделий различного назначения [1, 2]. Однако при их использовании для изготовления многослойных изделий необходимо учитывать влияние различных ингредиентов на адгезионные свойства. С этой целью проведено исследование зависимости адгезионных свойств полидиенстирольных термоэластопластов от их селективной пластификации.

Исследовали трехблочные сополимеры бутадиена (ПБ) или изопрена и ПС, содержащих 30 или 50% стирола (ДСТ-30, ДСТ-50, ИСТ-30). В качестве пластификаторов были взяты полярный пластификатор – дибутилфталат (ДБФ), совместимый с ПС-фазой термоэластопласта, и неполярный пластификатор (трансформаторное масло (ТМ), совместимый с ПБ-фазой термоэластопласта [2].

Пластификаторы вводили в термоэластопласти путем набухания. Количество пластификатора  $\varphi$  варьировали от 5 до 35 об. ч. пластификатора на 100 об. ч. термоэластопласта. В качестве субстратов использованы бутадиеновый каучук СКДЛ с  $M=(1,2-2,7) \cdot 10^5$  и пленка ПС с  $M=2 \cdot 10^5$ .

Адгезионные соединения на основе пластифицированных термоэластопластов и СКДЛ приготовлены при комнатной температуре, а с ПС – при 80°. Оценку адгезионной прочности  $A$  проводили методом расслаивания, удовлетворительно отвечающим возможным видам разрушений, действующих на адгезионный шов. Характер разрушения, контролируемый визуально и с помощью светового микроскопа, был адгезионным, за исключением специально оговоренных случаев.

На рис. 1 представлены данные по исследованию влияния  $\varphi_{\text{тм}}$  в термоэластопластах на  $A$ . Видно, что введение пластификатора, совместимого с ПБ-фазой, несколько увеличивает  $A$ . Увеличение  $\varphi$  приводит к росту  $A$ , причем для термоэластопластов с 30% ПС этот рост более ярко выражен по сравнению с термоэластопластом с 50% ПС. Увеличение  $A$  для ДСТ-30 и ИСТ-30 с увеличением  $\varphi_{\text{тм}}$  объясняется селективной пластификацией непрерывной ПБ-фазы, более регулярным распределением ПС-доменов и увеличением подвижности сегментов. При увеличении  $\varphi > 20$  об. ч.  $A$  практически не изменяется, что связано с перераспределением пластификатора между адгезивом и субстратом.

Система пластифицированный ИСТ-30 – СКДЛ имеет наибольшее значение  $A$  среди исследованных систем. Это обусловлено, вероятно, тем, что сегменты макромолекул изопреновой фазы термоэластопласта обладают большей подвижностью по сравнению с сегментами ПБ [3], а это в свою очередь приводит к росту доли участия сегментов макромолекул в образовании прочного межфазного слоя.

Уменьшение  $A$  при введении небольших количеств ТМ в ДСТ-50 до уровня адгезионной прочности непластифицированного БСТ-30 связано с переходом непрерывной ПС-фазы в дискретную и приближением структуры ДСТ-50 к структуре ДСТ-30 [2].

Иной характер имеет зависимость  $A$  термоэластопластов, пластифицированных ТМ к ПС (рис. 1). ДСТ-30 характеризуется низким значением  $A$  во всем интервале  $\varphi$ .  $A$  для ИСТ-30 и ДСТ-50 в зависимости от  $\varphi$  проходит через максимум. Для ИСТ-30 увеличение  $A$  объясняется разрушением агрегатов ПС-доменов и увеличением межфазного слоя, содержащего ПС- и полизопреновые сегменты.  $A$  для ДСТ-50 увеличивается в результате перехода непрерывной ПС фазы в дискретную, т. е. образуются сферические домены, увеличивается внутренняя межфазная поверхность, что приводит к увеличению адгезии на внешней поверхности. При дальней-

шем увеличении  $\varphi$  как в случае ИСТ-30, так и ДСТ-50 значения  $A$  уменьшаются вследствие изменения характера поверхностного слоя, содержащего большое количество пластификатора, не совместимого с субстратом.

Введение небольших количеств неполярного пластификатора несколь-

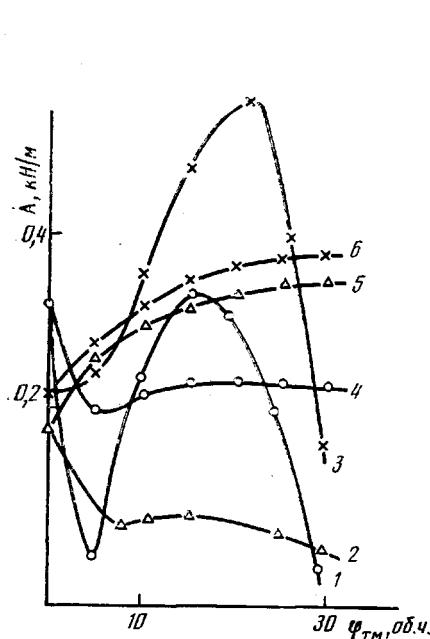


Рис. 1

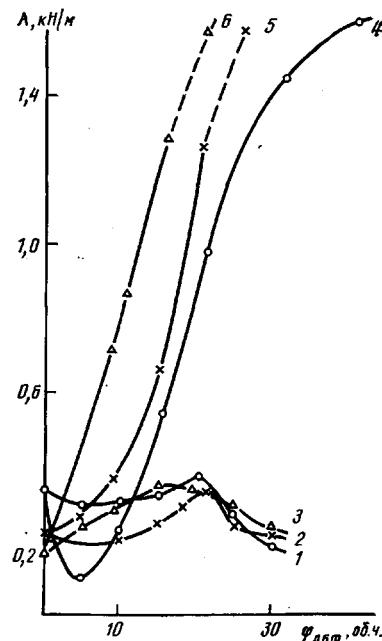


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности между термоэластопластами и субстратами на основе СКДЛ и ПС от содержания ТМ для систем: ДСТ-50 – ПС (1), ДСТ-30 – ПС (2), ИСТ-30 – ПС (3), ДСТ-50 – СКДЛ (4), ДСТ-30 – СКДЛ (5) и ИСТ-30 – СКДЛ (6)

Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности между термоэластопластами и субстратами на основе СКДЛ и ПС от содержания пластификатора ДБФ для систем: ДСТ-50 – СКДЛ (1), ДСТ-30 – СКДЛ (2), ИСТ-30 – СКДЛ (3), ДСТ-50 – ПС (4), ДСТ-30 – ПС (5) и ИСТ-30 – ПС (6)

ко повышает температуру стеклования  $T_c$  ПБ-матрицы термоэластопластов (таблица).

Немонотонный характер изменения когезионной прочности вулканизатов в зависимости от  $\varphi$  при малых дозировках отмечен в работе [4]. Таким образом, пластификаторы, изменяя межмолекулярное взаимодействие, влияют и на адгезионную и на когезионную прочность полимеров.

По мере возрастания  $\varphi_{TM}$  происходит снижение  $T_c$  ПС, свидетельствуя о том, что ТМ выступает в роли структурного пластификатора ПС-фазы.

Значительные изменения  $A$  к ПС-субстрату наблюдаются при введении ДБФ. Как видно из рис. 2, с увеличением  $\varphi$  резко возрастает  $A$ , причем при  $\varphi=15$  об. ч. для системы ИСТ-30 – ПС и при  $\varphi=22$  об. ч. для системы ДСТ-30 – ПС наблюдается когезионное разрушение адгезионных соединений (штриховая линия на рисунке). Такое резкое возрастание  $A$ , вероятно, связано с тем, что в данных условиях в образовании адгезионной связи участвует ПС-фаза. Совместимый с ПС пластификатор ДБФ и температура, при которой приводили в контакт адгезионные элементы ( $80^\circ$ ), повышают подвижность ПС-сегментов вследствие разрыхления ПС-доменов, что приводит к выходу блоков из домена и диффузии их через поверхность раздела в ПС-субстрат. Это и обуславливает резкое возрастание  $A$  за счет увеличения площади истинного контакта двух приведенных в соприкосновение поверхностей.

Видно, что одинаковое количество введенного пластификатора ДБФ в ДСТ-30 и ДСТ-50 по-разному оказывает влияние на подвижность сегментов макромолекул ПС-фазы. Так, в случае ДСТ-50 требуется большее количество пластификатора, поэтому величина  $A$  в системе ДСТ-50 — ПС несколько ниже, чем в системе ДСТ-30 — ПС.

Проведенные электронно-микроскопические исследования показали, что при введении полярного пластификатора ДБФ структура термоэластопластов изменяется: ПС-фаза из дискретной ДСТ-30, ИСТ-30 превраща-

#### Влияние содержания пластификаторов на температуру стеклования термоэластопластов

Марка полимера	$\varphi_{\text{ПМ}}$ , об. ч	$\varphi_{\text{ДБФ}}$ , об. ч	$T_c^{\circ}$ ПБ	$T_c^{\circ}$ ПС
ДСТ-30	—	—	-95	80
	9,6	—	-101	60
	27,0	—	-98	78
	—	9,6	-97	51
ДСТ-50	—	31,4	-97	40
	—	—	-98	88
	4,0	—	-96	72
	43,0	—	-100	51
	—	16,0	-91	43
	—	43,0	-100	39

ется в непрерывную вследствие разрыхления сферических стеклообразных доменов.

Введение полярного пластификатора ДБФ не изменяет  $T_c$  ПБ-фазы и оказывает существенное влияние на  $T_c$  ПС-фазы, резко снижая ее (таблица). Это подтверждает предположение о распределении ДБФ в ПС-фазе.

Как видно из рис. 2, в системе пластифицированный термоэластопласт — СКДЛ существенного изменения адгезионной прочности не происходит.

Таким образом, для достижения высокой  $A$  при использовании субстратов различной природы в термоэластопласты необходимо вводить смесь пластификаторов, разных по совместимости с фазами сополимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Свойства и применение термоэластопластов. Воронеж, 1975. 205 с.
2. Термоэластопласти/Под ред. Моисеева В. В. М., 1985. 184 с.
3. Кондратьев А. Н., Туторский И. А. // Свойства и применение термоэластопластов. Казань, 1971.
4. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. М., 1978. С. 213.

Московский институт тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию:  
26.X.1987: