

УДК 541.64:539.3

О. В. Коврига, Н. П. Бессонова, Ю. К. Годовский,  
С. Н. Чвалун, В. С. Ширец

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЖЕСТКОЙ ФАЗЫ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ВОССТАНОВЛЕНИИ СТИРОЛ-БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Изучены процессы разрушения и восстановления жесткой фазы в стирол-бутадиен-стирольных термоэластопластах на примере изотропных и «монокристаллических» образцов ДСТ-30. Использовали методы малоуглового рентгеновского рассеяния и динамометрические испытания. При растяжении происходит разворот раздробленных ПС-цилиндров и образование набора стопок доменов, повернутых под различными углами к первоначальной оси ориентации, причем междоменное расстояние в стопках зависит от угла их поворота. Изучена зависимость кинетики восстановления механических свойств от предварительной деформации. Проанализированы причины возникновения видимой макроскопической шейки в таких системах.

Стирол-бутадиен-стирольные (СБС) термоэластопласти получают все более широкое распространение, причем наибольшее внимание привлекают их механические свойства. Механическое поведение СБС характеризуется наличием эффекта размягчения, т. е. резким понижением жесткости материала после первого цикла деформации. Однако со временем образцы, в которых ПС-блок продолжает оставаться в стеклообразном состоянии, восстанавливают свои свойства и структуру даже в том случае, если они представляют собой «надмолекулярные монокристаллы», в которых бесконечные цилиндрические домены ПС гексагонально упакованы в высокоэластичной полибутадиеновой (ПБ) матрице.

В работе [1] были установлены пределы упругой деформации СБС, изучено поведение ПС-цилиндров, характер их дробления и его влияние на механические свойства. Было обнаружено, что при снятии нагрузки общий характер структуры материала восстанавливается быстро, но окончательное восстановление механических и структурных свойств материала лимитируется срастанием осколков раздробленных цилиндров, которое протекает скорее всего по диффузионному механизму. При этом вопрос о том, как ведут себя раздробленные цилиндры при дальнейшей деформации, остается дискуссионным [2–5]. Требует уточнения и кинетика восстановления механических свойств как упорядоченного, так и изотропного материала. Решение этих вопросов входило в задачу данного исследования.

Работу проводили на изотропных образцах ДСТ-30 с содержанием ПС 29%, полученных из раствора в бензоле, и на «монокристаллах», образованных продавливанием расплава через капилляр с последующей вытяжкой на барабане и отжигом в течение 2 ч при 150° в вакууме [2].

Для исследования были использованы метод малоуглового рентгеновского рассеяния и динамометрические испытания. Фоторентгенограммы получены на малоугловой камере с угловым разрешением 6 мин на установке с врачающимся анодом «Elliott GX-13» ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр).

На рис. 1 показаны рентгенограммы, полученные при съемке «в бок» «монокристаллических» образцов (направление пучка перпендикулярно оси ориентации цилиндров), деформированных до различных степеней

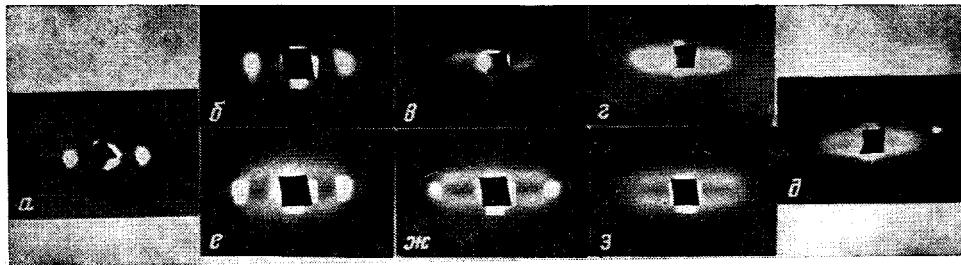


Рис. 1. Рентгенограммы «монокристаллов» исходного ДСТ-30 (а), а также ДСТ-30, первично (б-д) и повторно деформированного параллельно оси ориентации (е-з).  $\varepsilon=0$  (а), 50 (б, в, е), 400 (г, з), 100 (*ж*) и 600% (д); б – рядом с шейкой, в – в шейке

удлинения (направление деформации вдоль оси деформации цилиндров). Верхние снимки относятся к первичной деформации, а нижние – к деформации предварительно размягченного материала. Видно, что исходные экваториальные точечные рефлексы до вытяжки в шейку (шейка появляется в области деформации  $\varepsilon=10\%$ ) слегка размываются и растягиваются, а в шейке принимают форму фигуры, похожей на часть эллипса. При дальнейшей деформации более близкие к меридиану рефлексы становятся более интенсивными, а экваториальная часть рефлексов почти пропадает. Повторной деформации отвечают более четкие, менее размытые рефлексы. При постепенном разгружении материала, предварительно растянутого до большей деформации, рентгенограммы при одинаковом удлинении выглядят аналогично.

Приведенные рентгенограммы хорошо описываются уравнением

$$\frac{1}{r} = A + B \sin \alpha,$$

где  $r$  – междоменное расстояние,  $\alpha$  – угол между меридианом и радиусом рефлекса,  $A$  и  $B$  – постоянные величины.

Это соответствует набору стопок из раздробленных цилиндров, повернутых под различными углами  $\alpha$  к первоначальной оси ориентации и имеющих междоменное расстояние в стопке  $r$ . Таким образом, при повороте на угол  $\alpha$  междоменное расстояние в стопке увеличивается на величину, пропорциональную  $\sin \alpha$ , что, вероятно, связано с величиной действующей силы. Если на стопку действует сила  $F$ , параллельная оси первоначальной ориентации, то сила  $F'$ , направленная перпендикулярно цилиндрам в стопке и раздвигающая их, равна

$$F' = F \sin \alpha$$

В работе [5], исходя из подобных картин рассеяния, сделан вывод о том, что цилиндры в деформированных «монокристаллах» имеют структуру так называемого шеврона, т. е. разворачиваются и образуют стопки, в которых цилиндры располагаются под одним углом к направлению деформации. Существование классического шеврона с одинаково ориентированными стопками вызывает сомнение. Согласно работе [6], рефлекс от стопки параллельных доменов должен иметь вид не точки, а отрезков прямой, параллельных экватору, только в том случае, когда отношение длины цилиндров к их диаметру близко к единице. Поскольку по крайней мере до  $\varepsilon=800\%$  цилиндры продолжают дробиться [1], отношение длины к диаметру при исследуемых степенях растяжения не может быть постоянным и близким к единице.

В работе [3] сделано предположение, что цилиндры не разворачиваются, а движутся вдоль оси ориентации, и меридиональные рефлексы указывают на то, что сплошные цилиндры разбиваются на отдельные участки и при растяжении вдоль оси решетки возрастает период вдоль цилиндров. Согласно работе [6], такая трактовка наблюдаемой картины

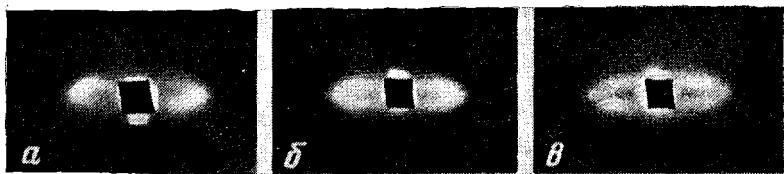


Рис. 2. Рентгенограммы «монокристаллов» ДСТ-30, повторно деформированного параллельно оси ориентации до  $\varepsilon=150^\circ$  при величине предварительной деформации 200 (а), 400 (б) и 700% (в)

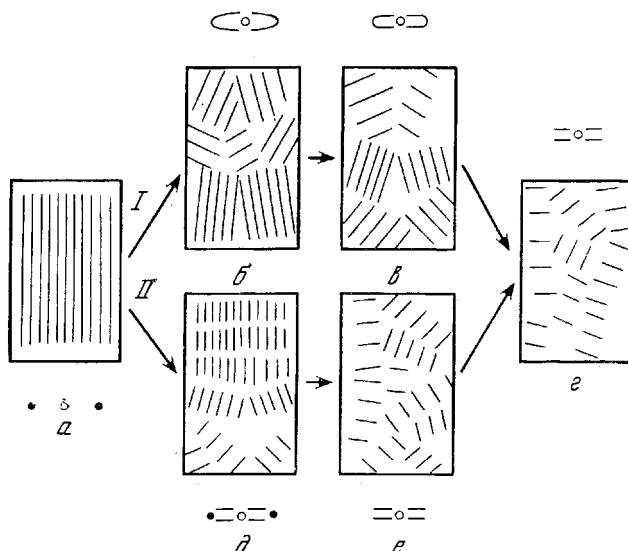


Рис. 3. Схема структурных изменений, происходящих при первичной (б-г) и повторной деформации «монокристаллов» СБС параллельно оси ориентации ( $\partial-\varepsilon$ ).  $\varepsilon=0$  (а), 100 (б, д), 400 (в, е) и 600% (г)

рассеяния возможна только в том случае, если стопки цилиндров равной длины в свою очередь образуют следующий порядок стопок, которые опять-таки образуют шеврон. Но при такой интерпретации трудно объяснить, почему исчезают экваториальные рефлексы. В работе [3] выдвинуто предположение, что это происходит вследствие сильной деформации решетки под нагрузкой, но вряд ли можно предположить, что поперечный порядок настолько нарушился, что экваториальный рефлекс исчез, а в то же время периодичность вдоль оси цилиндра стала настолько высока, что дает такие интенсивные меридиональные рефлексы.

Сравнение рентгенограмм, полученных при первичной и повторной деформациях, показывает, что при одинаковых степенях удлинения рефлексы на рентгенограммах повторной деформации ближе к меридиану и намного четче, чем рефлексы на рентгенограммах, получаемых при первичном растяжении. Большая четкость рефлексов отражает меньший разброс междоменных расстояний в стопках, повернутых на определенный угол по отношению к направлению деформации. Приближение к меридиану свидетельствует о том, что при повторной деформации цилиндры разворачиваются сильнее. Эти представления согласуются с данными по релаксации остаточного удлинения [1], из которых следует, что с ростом деформации цилиндры продолжают дробиться. Тогда при повторной деформации более короткие цилиндры легче разворачиваются и образуют более упорядоченные структуры при тех же степенях деформации. Этот вывод согласуется и с результатами, полученными при съемке образцов с различной предварительной, но одинаковой повторной деформацией (рис. 2). Видно, что большей предварительной деформации образца и, следовательно, большей раздробленности цилиндров соответствует более упорядочен-

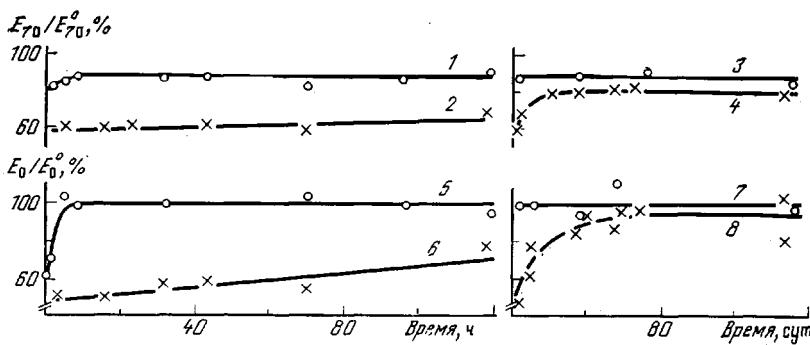


Рис. 4. Зависимость модуля при 70%-ной деформации (1–4) и начального модуля (5–8) от времени восстановления для изотропных образцов при предварительной деформации 100 (1, 3, 5, 7) и 600% (2, 4, 6, 8)

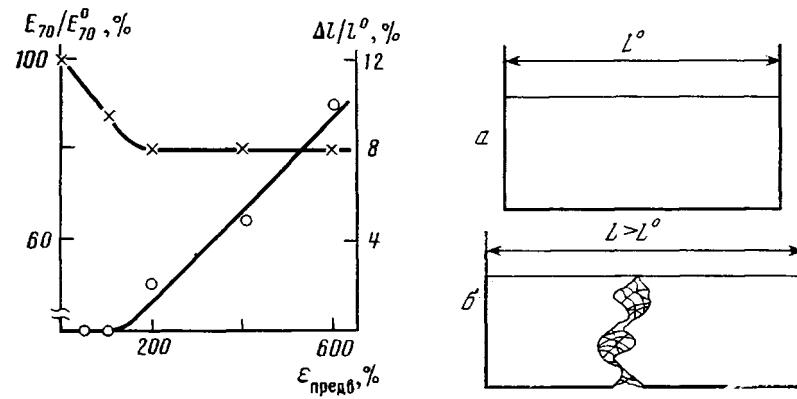


Рис. 5

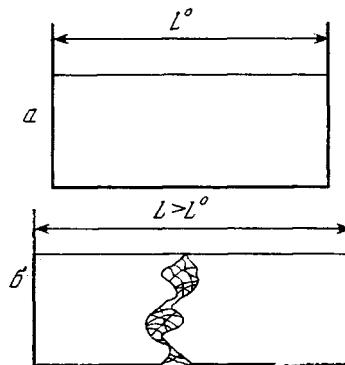


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость предельного остаточного удлинения и предельного модуля при 70%-ной деформации от предварительной деформации для изотропных образцов

Рис. 6. Структура жесткой фазы СБС до деформации (а) и после восстановления начального модуля (б)

ная структура повторно деформируемого образца и большие углы поворота цилиндров.

На основании проведенного исследования можно построить схему деформирования и последующего разрушения (обратного повторной деформации) «монокристаллов» СБС при растяжении вдоль оси ориентации ПС доменов (рис. 3). На схеме приведены описанные выше дробление и разворот жестких цилиндрических доменов.

Восстановление механических свойств изотропных и упорядоченных образцов СБС зависит от времени и предварительной деформации. На рис. 4 показана зависимость начального и 70%-ного модуля  $E_{70}$  изотропного СБС от времени восстановления после предварительной деформации на 100% и 600%. Видно, что независимо от предварительной деформации, скорость восстановления максимальна на начальном этапе и впоследствии замедляется. Начальный модуль восстанавливается на 100% также независимо от предварительной деформации. Однако время восстановления зависит от нее, составляя при предварительной деформации 100% всего несколько часов, а при 600% – несколько десятков суток (исходя из приведенных графиков, точные значения времени восстановления модуля определить трудно, поэтому смысл имеет только порядок этих величин).

Предельные значения 70%-ного модуля изотропного материала, восстанавливавшегося после разной предварительной деформации, сначала с ее ростом уменьшаются, а при 150% выходят на постоянное значение ( $\sim 80\%$  от исходного  $E_{70}$ ) (рис. 5, кривая 1). С этим согласуется изменение

ние остаточного удлинения (рис. 5, кривая 2). В работе [1] было показано, что в случае «моноцисталлов» СБС прямо пропорциональный рост остаточного удлинения в зависимости от предварительной деформации связан с дроблением ПС-цилиндров, поэтому здесь логично предположить, что в случае изотропного материала примерно до  $\varepsilon=150\%$  происходит только разворот хаотически расположенных доменов, а затем начинается их дробление. В «моноцисталлических» образцах длинные цилиндры не могут развернуться без дробления, а в изотропном СБС, где длина цилиндров и без дробления мала, оно начинается только при  $\varepsilon=150\%$ . Изменение предельного значения восстановленного  $E_{70}$  в области  $\varepsilon<150\%$  при отсутствии остаточного удлинения и полном восстановлении начального модуля можно объяснить, предположив, что в изотропной пленке, полученной из растворителя, между цилиндрическими ПС-доменами возникает сетка проходных молекул ПС, разрушение которой и происходит по мере разворота цилиндров вплоть до  $\varepsilon=150\%$ .

Восстановление «моноцисталлов» СБС в принципе происходит аналогично изотропному материалу, но из-за отсутствия этапа разворота цилиндров без их дробления, характерного для изотропных образцов, даже при малых предварительных деформациях (25%) размеры образца до конца не восстанавливаются. Однако начальный модуль независимо от предварительной деформации все же восстанавливается до исходной величины, но скорость восстановления существенно ниже, хотя характер кривых аналогичен кривым восстановления изотропного СБС. При этом время выхода модуля на предельное значение пропорционально предварительной деформации. Значения  $E_{70}$  даже при больших временах восстановления (260 сут) не выходят на предельное значение (в отличие от изотропного материала), а продолжают расти, следовательно, в образце идут релаксационные процессы, длительность которых составляет даже не месяцы, а годы.

Таким образом, видно, что со временем осколки разорванных ПС-цилиндров срастаются, но не полностью. Наличие остаточного удлинения позволяет представить себе картину взаимного расположения доменов до деформации и после восстановления начального модуля так, как это показано на рис. 6. Выступы, образовавшиеся при дроблении цилиндров, мешают осколкам доменов занять исходное положение и восстановить прежнюю длину, но со временем диффузионные процессы позволяют полностью восстановить начальный модуль, а также частично восстановить  $E_{70}$  и уменьшить остаточное удлинение.

При деформации «моноцисталлов» СБС часто наблюдается образование видимой макроскопической шейки [2, 3]. Однако это происходит не всегда [5]. Исследованные образцы в большинстве случаев давали видимую шейку. Для выяснения причин ее образования в таких системах исследовали несколько модификаций СБС. В таблице представлены характерные особенности структуры и кривых растяжения различных образцов и наличие в них видимой макроскопической шейки.

#### Связь наличия видимой макроскопической шейки с особенностями структуры и кривых растяжения различных модификаций СБС

Материал	Структура образца	Предел вынужденной эластичности	Участок с постоянной нагрузкой при меняющейся деформации	Модуль	Шейка
ДСТ-30	Изотропный	—	—	Низкий	—
ДСГ-30	«Моноцисталл»	+	+	Высокий	+
Стирол – пиперилен – стирол	Изотропный	+	—	Низкий	+
Кратон-102	«Моноцисталл»	+	+	Высокий	—

Примечание. «+» — присутствует, «—» — отсутствует.

Из таблицы видно, что наличие шейки не связано с наличием ориентированной структуры, так как изотропный стирол – пиперилен – стирол также имеет очень хорошую шейку; образование шейки не обязательно связано с наличием предела вынужденной эластичности и участка с постоянной нагрузкой при меняющейся деформации; деформироваться с образованием шейки могут материалы как с высоким, так и с низким начальным модулем растяжения.

Все образцы, в которых наблюдалось образование шейки, были изучены методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Во всех исследованных образцах рентгенограммы, полученные с участков, расположенных рядом с шейкой, практически аналогичны рентгенограммам недеформированного материала, а в области шейки наблюдалась картина рассеяния, характерная для деформированных СБС и соответствующая набору стопок, склоненных под разными углами по отношению к направлению деформации. Таким образом, видно, что при вытяжке образца в шейку деформация на участке, переходящем в шейку, резко меняется от очень малой до большой, т. е. микро- и макродеформация сильно отличаются друг от друга. В случае, когда шейка не наблюдается, микро- и макродеформация, очевидно, практически совпадают.

Следует также отметить, что в образце, растягивающемся с видимой шейкой, независимо от предварительной деформации, после восстановления начального модуля при деформации образца опять появляется шейка.

Чтобы проверить, не является ли образование шейки результатом того, что скорость релаксации меньше скорости деформации, т. е. неравновесности процесса растяжения, «монокристаллические» образцы были деформированы при температуре, близкой к температуре стеклования ПС, а изотропные образцы ДСТ-30 – при температуре, близкой к температуре стеклования ПБ. Результаты исследования показали, что наличие или отсутствие шейки при растяжении сохраняется во всем интервале температур от температуры стеклования эластомерного блока до температуры стеклования жесткого блока.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наличие шейки не связано с неравновесным характером деформации и ее появление не зависит от температуры в том интервале, где сохраняется физическое состояние компонентов. Скорее всего, видимая макроскопическая шейка возникает тогда, когда материал имеет более равномерную и менее дефектную структуру. Наличие предела вынужденной эластичности, по-видимому, можно связать с существованием начального активационного барьера разворота стопок цилиндров. Деформационная калориметрия показывает [1], что разрыв ПС-цилиндров начинается в области  $\epsilon=2\%$ . В то же время по данным малоуглового рентгеновского рассеяния разворот стопок начинается при  $\sim\epsilon=10\%$ , т. е. в области предела вынужденной эластичности. Вероятно, при  $\epsilon<10\%$  раздробленной части цилиндров, окруженных нераздробленными цилиндрами, еще не хватает энергии на разворот и образование склоненной стопки. В области предела вынужденной эластичности активационный барьер преодолевается и начинается разворот стопок. В образце появляются места с повышенной концентрацией напряжений, что облегчает последующий разворот других стопок и обуславливает понижение общего напряжения. В СБС с неоднородной структурой этот процесс рассеян по всему образцу, что приводит к вырождению видимой шейки и предела вынужденной эластичности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонова Н. П., Годовский Ю. К., Коврига О. В., Чвалун С. Н., Ширец В. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8. С. 1690.
2. Keller A., Odell J. A. // Processing, Structure and Properties of Block Copolymers/Ed. by Folkes M. J. L., 1985. P. 29.
3. Тарасов С. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1980. 141 с.
4. Hashimoto T., Fujimura M., Saijo K., Kawai H., Diamant J., Chen M. // Multiphase Polymers/Ed. by Cooper S. L., Estes G. M. W., 1975. P. 257.

5. *Pakula T., Saijo K., Kawai H., Hashimoto T.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 10.  
P. 1294.

6. *Герасимов В. И.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 1979. 335 с.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
6.01.88

O. V. Kovriga, N. P. Bessonova, Yu. K. Godovskii,  
S. N. Chvalun, V. S. Shirets

**STUDY OF BEHAVIOUR OF THE RIGID PHASE UNDER STRAIN  
AND REDUCTION OF STYRENE-BUTADIENE-STYRENE  
THERMOELASTOPLASTS**

**S u m m a r y**

Fracture and reduction of the rigid phase in styrene-butadiene-styrene thermoelastoplasts have been studied for isotropic and «monocrystalline» DST-30 samples by small-angle X-ray analysis and dynamometric methods. Stretching is shown to be accompanied by the development of the destroyed polystyrene cylinders and by the formation of sets of domaines rotated through various angles to the initial orientation axis with inter-domain distance in the sets depending on the angle of their turn. The dependence of kinetics of reduction of mechanical properties on preliminary deformation has been studied. The reasons of arising of the visible macroscopic neck in such systems are analysed.