

И. А. Тупорский, Ю. Ф. Шутилин, Т. В. Ингерова,
М. П. Паринова

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ДИЕНОВ СО СТИРОЛОМ, СОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

Изучены температурные переходы и фазовая структура блок-сополимеров бутадиена (или изопрена) со стиролом, содержащих до 20 вес.% ультрадисперсного сульфата кальция. Установлено, что домены полистирола и частицы наполнителя образуют совместную пространственную структуру, которая изменяет плотность упаковки диеновых фаз. Введение до 10% сульфата кальция способствует дополнительному упрочнению блок-сополимеров типа ДСТ-30. Исследовано изменение структуры сополимеров, в том числе межфазного слоя, состоящего из смеси статистических сегментов Куна, в зависимости от содержания связанного стирола в образцах.

Фазовая структура блок-сополимера диенов со стиролом — термоэластопластов (ТЭП) — характеризуется наличием физической сетки стеклообразных доменов ПС [1]. Минеральные наполнители повышают термостойкость ТЭП, но снижают их прочностные показатели [2]. Изучение влияния минеральных наполнителей на структуру ТЭП — актуальная задача, решение которой позволит направленно воздействовать на свойства ТЭП и одновременно вовлечь минеральные ресурсы в создание композиционных материалов на основе ТЭП.

Цель работы — исследование влияния сульфата кальция различной дисперсности на температурные переходы в блок-сополимерах и на их структуру.

Изучали сополимеры бутадиена и изопрена со стиролом типа ДСТ и ИСТ, а также гомополимеры, дивинилстирольный каучук марки СКДЛ и ПС. Основные характеристики полимеров приведены в табл. 1. ТЭП в виде 10%-ных толуольных растворов наполняли сульфатом кальция различной дисперсности. Наполнитель первого типа состоял из ультрадисперсных частиц, средний диаметр которых, определенный турбидиметрическим методом на фотозлектроколориметре КФ-77 состав-

Таблица 1

Свойства ТЭП, содержащих ультрадисперсный сульфат кальция
(диаметр частиц $1,1 \cdot 10^{-8}$ м)

Полимер	Содержание наполнителя, вес.%	$[\eta]$ (толуол), дл/г	Содержание блоков ПС, вес.%	Условная прочность при разрыве, МПа
СКДЛ ДСТ-30	0	—	—	10 (вулканизат)
	0	0,85	28	25,0
	5	—	28	25,0
	10	—	28	25,2
	20	—	28	23,5
ДСТ-35 ДСТ-50	0	0,9	35	31,0
	0	0,61	52	27,0
	10	—	52	15,0
	20	—	52	11,0
ДСТ-80	0	0,60	86	29,0
ИСТ-30	0	0,94	25	28,0
	10	—	25	25,0
ПС ($M=14000$)	0	0,12	100	—

лял $1,1 \cdot 10^{-8}$ м. Наполнитель второго типа состоял из частиц со средним диаметром $2 \cdot 10^{-6}$ м. Оба типа наполнителя содержали на поверхности адсорбционный слой алкилсульфата натрия. Образцы в виде пленок испытывали по стандартным методикам. Значения условной прочности ненаполненных и наполненных полимеров приведены в табл. 1.

Структуру наполненных ТЭП оценивали по температурным переходам в них, изученным на крутильном маятнике с электронной схемой регистрации свободно затухающих колебаний в интервале температур $-180 - +120^\circ$. Положение переходов фиксировали с точностью $0,5^\circ$ по температуре проявления максимумов механических потерь $\text{tg } \delta$.

Экспериментальные данные по температурным переходам в обработанном и обобщенном виде представлены в табл. 2. Видно, что с увеличением связанныго стирола в бутадиен-стирольных ТЭП наблюдается повышение, а затем снижение T_c фазы полибутадиена (ПБ). Причины этого, рассмотренные ранее [3], состоят в протекании процессов ориентации и последующего разрыхления упаковки полидиеновых блоков на структурном каркасе из доменов ПС. С увеличением содержания стирола снижается температура β -перехода, расположенного ниже T_c . Этот переход соответствует температуре хрупкости T_{xp} полибутадиена, что также связано с изменением плотности фазы ПБ [4]. Между T_c обеих фаз в СКДЛ имеются λ -переходы [5], а в блок-сополимерах — межфазный процесс, обусловленный движением в межфазном слое [6–9] смеси статистических сегментов Куна [10] ПС и ПБ. Подобную интерпретацию подтверждает хорошее совпадение температуры этого перехода (-17°) в ДСТ-30 [6, с. 169] со стеклованием при -20° [11] квазистатистического блок-сополимера со степенью полимеризации блока ПС $n \sim 7$ [11], которая согласуется с величиной сегмента Куна ПС [12] и с размерами молекул олигостиролов ($M=600$), неограниченно растворимых в полизопрене [6].

Эти факты подтверждают возможность создания межфазного слоя из смеси статистических сегментов Куна в каучуках [11] и блок-сополимерах [6–9], поскольку взаиморастворимость на уровне сегментов Куна реализуется как в системе олигомер — полимер [6], так и в системе сегмент Куна в виде блока в основной цепи — полимер [11].

Таблица 2
Температурные переходы в наполненных блок-сополимерах

Полимер	Размер частиц наполнителя $d \cdot 10^6$, м	Содержание наполнителя, вес. %	$T_{\text{хр}}$ фазы ПБ (полизопрена)	T_c фазы ПБ (полизопрена)	Межфазные переходы	T_c фазы ПС
СКДЛ	—	0	-129	-87	$48(T_{\lambda_1})$ $90(T_{\lambda_2})$	—
ДСТ-30	—	0	-126	-84	-17	+82
	1,1	5	-130	-83	-20	+82
	1,1	10	-132	-82,5	-24	+69, +96
	1,1	20	-137	-93	-30	+72, +86
	200	10	-133	-90	-45	+95
ДСТ-35	—	0	-128	-73	-22	+87
ДСТ-50	—	0	-131	-77	-24	+88
	1,1	10	-133	-79	-31	+86
	1,1	20	-138	-81	—	+86
ДСТ-80	—	0	-150	-100	-58	+90
	1,1	10	-154	-103	-57	+86
ПС ($M=14000$)	—	0	—	—	—	+94
ИСТ-30	—	0	-90	-55,5	-4	+89
	1,1	10	—	-58	—	+87

С увеличением содержания связанного стирола в бутадиен-стирольных ТЭП межфазный переход смещается в область низких температур (табл. 2), вероятно, вследствие повышения упругих и термических напряжений на границе раздела фаз. Отметим, что упругое действие цепей ПБ на блоки ПС обуславливает некоторое снижение T_c доменов ПС в ТЭП в сравнении с ПС примерно такой же ММ. Некоторое снижение T_c и даже появление двух температур стеклования ПС-фазы ТЭП в результате наполнения ДСТ-30 объясняется пластифицирующим действием ПАВ во внешней оболочке частиц наполнителя.

Ультрадисперсный сульфат кальция наибольшее влияние оказывает на переходы в ПБ-фазе, причем степень этого влияния и на T_c и на T_{xp} полибутадиена практически соответствует повышению содержания ПС-фазы.

Обнаружено, что с увеличением концентрации ультрадисперсных частиц сульфата кальция в ДСТ-30 до 10% наблюдается некоторое повышение T_c ПБ-фазы. При содержании частиц наполнителя 20% T_c значительно понижается (от -84 до -93°). Это связано, по-видимому, с влиянием на T_c ПБ-блоков различных факторов. Одним из них является увеличение эффективной доли твердых частиц в блок-сополимере, что приводит к повышению T_c . Второй фактор — образование непрерывного жесткого каркаса твердой фазы, состоящей из доменов ПС и ультрадисперсных частиц сульфата кальция. Размеры доменов ПС в блок-сополимерах равны 10–40 нм [13].

Таким образом, ультрадисперсные частицы наполнителя соизмеримы с доменами ПС, поэтому образуют единый жесткий каркас, имеющий меньшую термическую усадку по сравнению с эластичной фазой ПБ. Вследствие этого ПБ-фаза разрыхляется и переходит в стеклообразное состояние при более низких температурах по сравнению с исходным блок-сополимером. Действие этого фактора особенно четко проявляется при сравнении T_{xp} и T_c блок-сополимеров различного состава: ДСТ-30 и ДСТ-80. У ДСТ-80 температуры хрупкости и стеклования ПБ-фазы значительно ниже, чем у ДСТ-30. Третьим фактором, снижающим T_c ПБ-фазы, является пластифицирующее действие внешней оболочки ультрадисперсных частиц, состоящей из алкилсульфатных ионов, обрывающих рост зародыша сульфата кальция.

Несмотря на снижение температуры межфазного перехода, что способствует [1] ухудшению механических свойств ТЭП, и некоторую неоднородность их структуры под влиянием ультрадисперсных частиц, присутствие последних в количестве до 10% не уменьшает прочность ДСТ-30 (табл. 1). Введение ультрадисперсного сульфата кальция в большом количестве, так же как и добавление 10% наполнителя, содержащего более крупные частицы, приводит к снижению прочности ТЭП (табл. 1), поскольку T_c (табл. 2) и степень уплотнения фазы ПБ в этих образцах уменьшаются и суммарный усиливающий эффект снижается [1, 14, 15] под действием жесткой пространственной структуры бинарного наполнителя [3].

Корреляция между экстремальным изменением T_c полидиеновых фаз [3] и прочности [16] у ТЭП с различным содержанием связанного стирола наблюдается и при наполнении их ультрадисперсным сульфатом кальция (табл. 1 и 2): уменьшение прочности в ряде ДСТ-30, ДСТ-50, ДСТ-80 совпадает с уменьшением T_c их ПБ-фаз; добавление 10% ультрадисперсного наполнителя к ДСТ-50, ДСТ-80 и ИСТ-30 приводит к снижению T_c и прочности этих полимеров. Разрыхление упаковки эластичной фазы из-за различия термических коэффициентов расширения [17] было интенсифицировано как стеклообразными доменами ПС, так и ультрадисперсными частицами, входящими в состав цепочечного каркаса. Это связано с формированием структурированной системы наполненного ТЭП при испарении растворителя.

При увеличении концентрации ТЭП в растворе и объемной доли ультрадисперсных частиц наполнителя формирование фазовой структуры ТЭП протекает с учетом сегрегации ПС-блоков в домены, взаимодействия внешней оболочки наполнителя с полимерными фазами и соотношения размеров ультрадисперсных частиц и ПС-доменов. Сегрегация ПС-блоков в домены четко выражена при концентрации раствора ТЭП 10%. В исходном растворе ТЭП уже имеются домены ПС. Внешняя оболочка ультрадисперсных частиц наполнителя, состоящая из алкальных цепей ПАВ, имеющих параметр растворимости 7,94, лучше взаимодействует с ПБ-фазой (параметр растворимости 8,44), чем с полистирольной (параметр растворимости 8,83).

Размеры и форма обоих компонентов бинарного наполнителя, т. е. ультрадисперсных частиц сульфата кальция и ПС-доменов, одинаковы, что делает их геометрически комплементарными при образовании пространственной структуры бинарного наполнителя. Образование такой структуры протекает через стадию фиксирования частиц наполнителя как одного, так и другого вида в дальнем потенциальном минимуме с образованием периодической коллоидной структуры. Полное удаление растворителя из наполненного ТЭП приводит к появлению упорядоченной трехфазной структуры, в которой частицы стеклообразной фазы ПС и минеральной фазы ультрадисперсных частиц сульфата кальция геометрически подобны при образовании единой пространственной структуры бинарного наполнителя. Такая структура аналогична структуре физической сетки ТЭП, не деформированной инородными включениями или внешними воздействиями.

Таким образом, смешение ТЭП в растворах с водными дисперсиями стабилизированного ПАВ сульфата кальция приводит к формированию объединенной цепочечной структуры из доменов ПС и ультрадисперсных частиц наполнителя, которые в некоторых случаях обеспечивают дополнительный эффект упрочнения полидиеновой фазы блок-сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры/Пер. с англ. под ред. Годовского Ю. К. М., 1980. С. 71.
2. Вострякова Н. В., Кудряшова В. Г., Аваков С. А. // Тр. НИИРП. 1979. № 5. С. 125.
3. Шутилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2296.
4. Шутилин Ю. Ф. Температурные переходы в эластомерах. М., 1984. 69 с.
5. Шутилин Ю. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1614.
6. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 304 с.
7. Meyer G. C., Widmaier J. M. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 3. Р. 389.
8. Linkens A., Vanderschueren J. // J. Appl. Polymer Sci. 1978. V. 22. № 11. Р. 3081.
9. Миронова Е. Ф., Кондратьев А. Н., Туторский И. А., Паринова М. П., Вощев В. С. // Колloid. журн. 1987. № 5. С. 1020.
10. Шутилин Ю. Ф. // Каучук и резина. 1986. № 11. С. 9.
11. Суркова Н. С., Ткаченко Г. Т., Сидорович Е. А., Толстопятов Г. М., Марей А. И., Кувшинский Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1241.
12. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 68.
13. Термоэластопласти/Под ред. Моисеева В. В. М., 1985. 184 с.
14. Краус Г. // Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. Т. 2. М., 1980. С. 261.
15. Мортон М. // Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. Ф. М., 1974. С. 97.
16. Юдин В. П., Шагалов В. П., Нестерова С. И., Израйлит Л. Я., Малюгина А. Л., Розинеер Я. М., Радугина В. Н. Синтез, свойства и применение изопрен-стирольных и бутадиен-стирольных термоэластопластов. М., 1975. 63 с.
17. Manabe S., Murakami M., Takayanagi M. // Intern. J. Polymer Mater. 1971. V. 1. № 1. Р. 47.

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

Поступила в редакцию
05.09.88

Воронежский технологический институт