

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. А. Я. Гольдман, В. Г. Рупышев, К. А. Вылегжанина,  
О. К. Беломутская, Г. Д. Баллова, М. Г. Рожавский

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФОРМИРОВАНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ЗОНЫ В УДАРОПРОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Методами динамической механической спектроскопии и электронной микроскопии исследованы ударопрочные полимерные системы на основе полистирола с модифицирующими добавками. Проведен количественный анализ вязкоупругих характеристик и фазовой структуры полимеров. На зависимости  $\lg \delta = f(T)$  у всех образцов ударопрочного полистирола обнаружен промежуточный пик потерь  $\beta'$  в интервале температур от 223 до 253 К и соответствующие температурные переходы на зависимости  $C = f(T)$ , отсутствовавшие в исходных компонентах. Это свидетельствует о появлении межфазного слоя, наличие которого было подтверждено данными электронной микроскопии. Показано, что в исследуемых системах за счет усиления контакта на границе матрицы и включения можно получить необходимый комплекс физико-механических свойств и практически повысить ударную вязкость.

В последние годы стало очевидным, что для получения полимерных систем с улучшенным комплексом физико-механических или иных свойств не всегда необходим синтез новых химических структур. Во многих случаях материалы с необходимым комплексом свойств могут быть получены значительно проще модификацией существующих полимеров, которые уже обладают многими полезными свойствами, но не отличаются достаточной прочностью (ударопрочностью), жесткостью (эластичностью), по сравнению с синтезом новых полимеров на основе ранее неизвестных мономеров [1]. Одной из важнейших задач при этом является структурная модификация.

Цель настоящей работы — получение гетерогенной системы ПС — ПБ (высокоударопрочного ПС) и ее дальнейшая структурная модификация, состоящая в направленном формировании фазовой структуры и изменения последней в зависимости от вводимых добавок. Полученные и исследованные модельные системы должны затем трансформироваться в реальные сверхударопрочные материалы.

Определяющее значение при оптимизации процесса получения ударопрочных гетерогенных сополимеров стирола имеет направленное регулирование эффективности использования добавляемого в систему каучука. Необходимо разработать способы рационального управления процессом фазового разделения ПС, выступающего в качестве жесткой матрицы, и дисперсной фазы эластомера — ПБ-каучука. Оптимальное фазовое разделение можно осуществить как за счет изменения структуры и молекуллярных характеристик каучука (типа инициатора и агента передачи цепи, условий синтеза [2, 3]), так и путем распределения компонентов смеси между фазами.

Каучуковые домены содержат инклузии ПС, которые являются своеобразной фазой внутри фазы. Согласно Сперлингу [4], это обеспечивает повышение пластичности и ударной прочности. Размер каучуковых частиц и их строение определяются следующими основными факторами: вязкостью непрерывной фазы, соотношением вязкостной дисперсной и непрерывной фаз, межфазным напряжением.

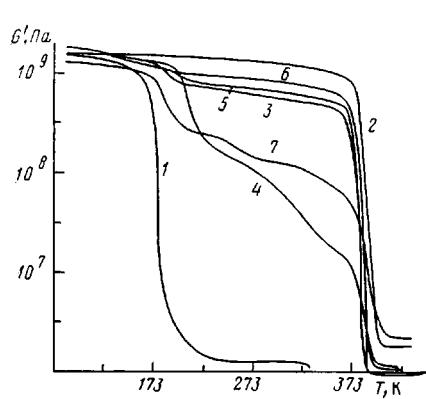


Рис. 1

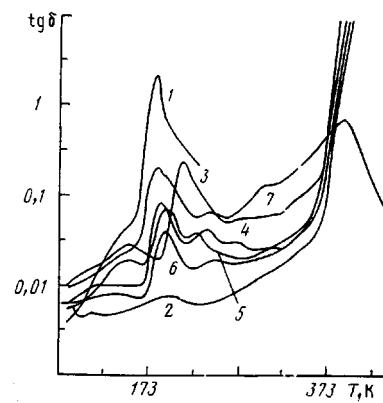


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость динамического модуля сдвига  $G'$  ударопрочной системы от температуры. Здесь и на рис. 2: 1 – бутадиеновый каучук; 2 – гомо-ПС; 3 – блок-сополимер (содержание стирола 45%); 4 – ударопрочный ПС (5% каучука); 5 – ударопрочный ПС (5% каучука+5% блок-сополимера); 6 – ударопрочный ПС (3% каучука+3% блок-сополимера); 7 – привитой сополимер

Рис. 2. Зависимость тангенса угла механических потерь ударопрочной системы от температуры

Значительное влияние на межфазное натяжение оказывает привитой сополимер, состоящий из двух взаимно несовместимых макромолекул ПБ – ПС и действующей как эмульгатор образующейся в процессе синтеза полимерной эмульсии типа «масло – масло» [5, 6].

При получении сверхударопрочных материалов необходимо усилить контакт на границе матрицы и включения. Этого можно достигнуть разными способами [7, 8], в том числе введением второго эластомера, строение которого заведомо включает в себя как элементы (или блоки) матрицы, так и элементы уже существующей дисперсной фазы.

Заметим, что для исследуемых систем характерно разделение фаз, причем они различаются соотношением компонентов, размерами и формой частиц, отчетливостью межфазных поверхностей. Добавка второго эластомера позволяет регулировать названные параметры структуры, изменять ее, а следовательно, и регулировать свойства. Введение в процессе синтеза блок-сополимера ПБ – ПС аналогично увеличению количества привитого сополимера в реакционной массе. В известной мере это напоминает введение ПАВ в систему [9], которые используются как эффективные регуляторы свойств. В работах [10, 11] показано, что при малых добавках блок-сополимеров наблюдается смещение точки инверсии фаз и происходит увеличение объема каучуковой фазы, вызванное инклюдированием даже мельчайших частиц каучука.

Сополимеризацию стирола с бутадиеновым каучуком осуществляли блочно-сuspензионным методом [12]. Содержание стереорегулярного 1,4-*цис*-ПБ составляло 5 вес.%, в качестве блок-сополимера использовали двухблочный сополимер стирола с бутадиеном, содержащий ~45% связанного стирола, из которых 35–38% в виде

#### Основные структурные и физико-механические характеристики ударопрочных композиций на основе ПБ с добавкой блок-сополимера

Образец, №	Состав эластомера		Средний диаметр частиц каучука, мкм	Дисперсия частиц каучука по размерам, мкм <sup>2</sup>	Относительный объем каучуковой фазы, %	Количество гель-фракции, %	Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>	Относительное удлинение при разрыве, %
	ПБ	блок-сополимер						
1	5	–	1,23	0,65	46	20	10	43
2	5	1	0,76	0,45	41	22	14	41
3	5	5	0,22	0,10	42	25	17	41
4	3	3	0,33	0,15	11	15	6	26
5	3	5	0,15	0,23	16	20	8	30

блока ПС, а 7–10% в виде статистического сополимера стирола (ДССК-45). Содержание блок-сополимера в смеси изменялось от 1 до 5 вес.% (таблица).

Наряду с этим из системы был специально выделен привитой сополимер методом препаративного фракционирования [13].

К факторам, влияющим на фазовую структуру ударопрочных систем, относятся совместимость компонентов, межфазовое напряжение, плотность сшивки. Эти показатели предпочтительно исследовать препартивными химическими методами и методом динамической механической спектроскопии в сочетании с электронной микроскопией.

С помощью динамического механического метода [14] исследованы вязкоупругие характеристики ударопрочного ПС на основе 1,4-цис-бутадиенового каучука с добавкой бутадиен-стирольного блок-сополимера, а также индивидуальных компонентов ударопрочной системы: гомо-ПС с  $M_w = (2,8-3,0) \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n = 3,0$ ; дискретной фазы 1,4-цис-ПБ с  $M_w = (3,0-3,5) \cdot 10^5$  и  $M_w/M_n = 2,7-3,2$ ; бутадиен-стирольного блок-сополимера типа ДССК-45 с  $M_w = 2,45 \cdot 10^5$ , а также привитого сополимера. Измерения проводили методом свободнозатухающих колебаний при помощи низкочастотного акустического спектрометра при частоте 1 Гц [14]. В ходе эксперимента измеряли компоненты комплексного модуля сдвига  $G$  (динамический модуль сдвига  $G'$  и модуль потерь при сдвиге  $G''$ ) в широком интервале температур от 83 до 473 К. Из этих измерений рассчитаны соответствующие коэффициенты механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$ . Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2.

Рассмотрим влияние температуры на модуль сдвига  $G'$  гомо-ПС. В интервале температур от 83 до 343 К модуль ПС проявляет устойчивую тенденцию к уменьшению, которая становится более заметной выше 343 К, т. е. в области, близкой к температуре стеклования  $T_c$ . У бутадиенового каучука данная тенденция к уменьшению прослеживается еще в более узком интервале температур от 83 до 123 К и становится заметной выше 123 К.

Более сложный характер имеет зависимость  $G'$  от температуры для блок-сополимера. У этого материала можно выделить два ярко выраженных температурных интервала, где наблюдается заметное уменьшение модуля  $G$ . В интервале температур от 173 до 233 К и от 363 до 383 К происходят процессы стеклования каучуковой и стирольной фаз соответственно. Введение каучука вызывает уменьшение модуля сдвига ударопрочного ПС при 183 К, т. е. в области стеклования ПБ. Во всей оставшейся температурной области поведение всех образцов ударопрочного ПС имеет такой же характер, как и у ПС (за исключением привитого сополимера). По характеру зависимости  $G' = G'(T)$  этот сополимер близок к блок-сополимеру ДССК-45.

Несомненный интерес представляет собой зависимость тангенса угла механических потерь от температуры  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ . В исходном ПС кривая  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  имеет пик в области стеклования около 373 К. При  $T \sim 203$  К был обнаружен вторичный пик потерь ( $\beta$ -пик), связанный, по-видимому, с размораживанием заторможенного движения фенильных групп. В интервале температур 83–108 К была также обнаружена высокотемпературная ветвь  $\delta$ -пика. У бутадиенового каучука при 181 К наблюдается  $\alpha$ -пик механических потерь, соответствующий процессу стеклования ПБ. У блок-сополимера ДССК-45 были обнаружены два пика механических потерь, соответствующие стеклованию каучуковой фазы при  $T \sim 212$  К и полистирольной фазы при 363 К. Модифицированный каучуком ударопрочный ПС также имеет две области стеклования.

Первая область релаксации находится при температурах, значительно выше комнатных (363–373 К), и обусловлена стеклованием матричного компонента композиции. Вторая область релаксации связана со стеклованием каучуковой фазы и находится при температурах ниже комнатных. Температура второго перехода является не только важной характеристической композиционного материала, но также может служить для идентификации типа каучука. Площадь под вторичным пиком механических потерь возрастает с увеличением содержания каучука, но она зависит не только от содержания каучука, но и от особенностей структуры композиции.

Наличие двух четко выраженных пиков механических потерь на зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ , а также соответствующие температурные переходы на зависимости  $C = f(T)$  указывают на то, что ударопрочный ПС «распадается» на две фазы – эластомерную и матричную.

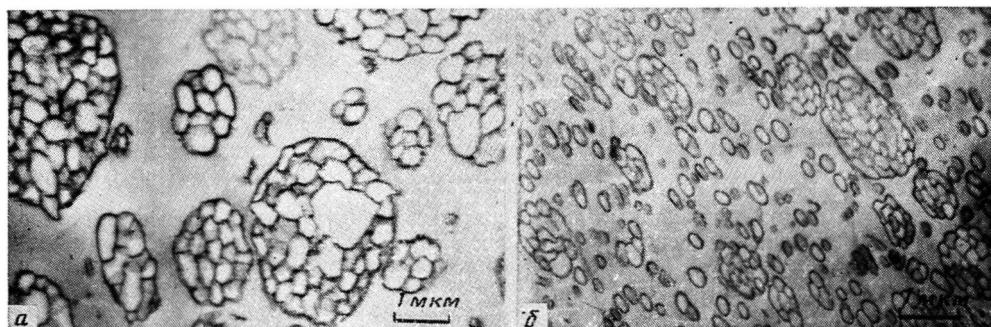


Рис. 3. Электронные микрофотографии ультратонких срезов ударопрочного ПС, содержащего 5% каучука (а) и 5% каучука+5% блок-сополимера (б). $\times 10\,000$

Однако следует заметить, что на зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$  у всех образцов ударопрочного ПС был обнаружен промежуточный пик потерь  $\beta'$  в интервале температур от 223 до 253 К, а также соответствующие температурные переходы на зависимости  $C=f(T)$ , отсутствующие в исходных компонентах. Наличие этого пика позволяет сделать предположение, что существуют области, где наблюдается сегментальное движение кооперативного типа, в котором участвуют фрагменты цепей как эластомерного, так и матричного компонентов. Молекулярная подвижность в данных областях, возможно, связана с размораживанием сегментальной подвижности звеньев каучука, заторможенных стиролом.

Для получения высокоударопрочных систем должен существовать межфазный слой, приводящий к возникновению надежной связи на границе раздела фаз [2]. Рассматриваемая полимерная система первоначально представляет собой эмульсию типа «масло в масле». Свойствами полимерной эмульсии такого типа обладает блок- и привитые сополимеры. Исследования показывают [15], что эти эмульсии представляют собой системы типа «жидкость в жидкости» и состоят из растворов двух не смешивающихся в общем растворителе (стироле) полимеров – полимера А (каучук) и полимера В (ПС). Образующийся в процессе сополимеризации привитой сополимер АВ выполняет роль эмульгатора. Присутствие эмульгатора способствует созданию устойчивых эмульсий, в которых не происходит расслоения системы при сохранении фазового разделения. Эмульгирующий эффект привитого сополимера-эмulsionатора и гомополимера объясняется наличием барьеров, образуемых при накоплении блок-привитых сополимеров на поверхности раздела фаз [5, 6]. Наличие промежуточного пика  $\beta'$ , ранее не существовавшего в исходных компонентах, как раз и свидетельствует в пользу сказанного выше. Однако крайне желательно, чтобы результаты, полученные с помощью динамической механической спектроскопии, были подтверждены с помощью электронной микроскопии, являющейся традиционным прямым методом исследования таких систем. Для более полного исследования были применены две методики препарирования для приготовления образцов: метод угольно-платиновых реплик и метод ультратонких срезов толщиной 40 нм [16]. Эти методики не противопоставлялись нами, а использовались как взаимно дополняющие друг друга. При применении этих методов были получены близкие результаты.

Рассмотрим кинетику образования и изменения структуры высокоударопрочной системы по мере увеличения в ней содержания второго эластомера, т. е. введения блок-сополимера ДССК-45. На рис. 3 приведены микрофотографии, указывающие на изменение структуры, а на рис. 4 по результатам прямого эксперимента построены интегральные распределения частиц каучуковой фазы по размерам.

Рассмотрим методику ультратонких срезов. На рис. 3, а представлена исходная ударопрочная система на основе ПБ-каучука. Она характеризуется широким распределением частиц по размерам (рис. 4, кривая 1).

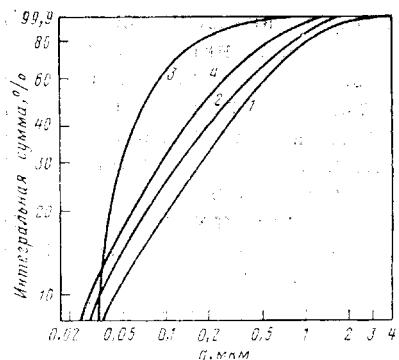


Рис. 4

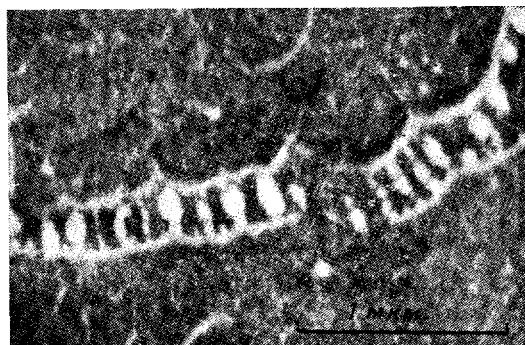


Рис. 5

Рис. 4. Интегральное распределение частиц каучуковой фазы по размерам в образцах, содержащих 5% каучука (1); 5% каучука+1% блок-сополимера (2); 5% каучука+5% блок-сополимера (3) и 3% каучука+3% блок-сополимера (4)

Рис. 5. Элемент фазовой структуры на границе раздела фаз.  $\times 35\,000$

При введении 1% ДССК-45 заметно некоторое уменьшение размера частиц (рис. 4, кривая 2). При добавлении 5% ДССК-45 (рис. 3, б) отметим три фактора: 1) существенное уменьшение среднего размера диаметра частиц от 1,23 до 0,76 мкм; 2) резкое сужение распределения частиц по размерам (рис. 4, кривая 3) и 3) сокращение числа инклюдированных частиц.

Для системы с уменьшенным объемом дисперсной фазы (таблица, образец 4–3% каучука и 3% блок-сополимера) по сравнению с образцом 3 также наблюдается сокращение числа инклюдированных частиц и гораздо большее, чем в исходной структуре, сужение распределения частиц по размерам (рис. 4, кривая 4).

Рассмотрение в той же последовательности микрофотографий, полученных при использовании методики угольно-платиновых реплик, показало, что на них отчетливо видна структура ударопрочной композиции и один из элементов фазовой структуры, который может существовать только в композиционном материале. В увеличенном виде он показан на рис. 5. Его строение частично напоминает строение трещин серебра, но скорее всего его можно приписать межфазному, переходному слою. Заметим, что этот элемент структуры проявляется себя по-разному с изменением концентрации второго эластомера (ДССК-45). В начале его толщина составляла 160 нм, его тонкая структура была отчетливо видна и напоминала, как уже отмечалось, структуру трещин серебра (рис. 5). По мере введения ДССК-45 толщина межфазного слоя уменьшилась практически вдвое до 90 нм, а при увеличении содержания второго эластомера — до 70 нм и менее, и его выделение уже было затруднительным, т. е. система становилась более «однородной» по составу. Действительно, промежуточные максимумы  $\text{tg } \delta$  на рис. 2 уменьшались в той же последовательности. Это же относится и к элементам тонкой структуры межфазного слоя. По мере увеличения содержания второго эластомера расстояние между «тяжами» (рис. 5) уменьшилось от 60 до 30 нм. Таким образом, эксперименты показали, что средняя толщина межфазных слоев, размер частиц дисперсной фазы, распределение их по размерам, а также строение определяются условиями получения полимера. Указанные структурные параметры регулировались в наших опытах путем изменения степени прививки стирола на каучук, а также за счет введения добавок второго эластомера — блок-сополимера.

Следующая задача исследования состояла в том, чтобы выбрать соотношения состава эластомерной фазы (бутадиеновый каучук — блок-сополимер), позволяющие получить реальные микрогетерогенные композиции с достаточно однородной структурой и улучшенными физико-механическими свойствами и со средней толщиной межфазных слоев 30–70 нм. Результаты исследований также представлены в таблице. Видно, что при

сохранении относительного удлинения ударную вязкость образца 3 удастся увеличить почти вдвое. При резком уменьшении как объема дисперсной фазы (образцы 4 и 5), так и размера частиц падает относительное удлинение и ударная вязкость систем. При этом, естественно, частицы большого размера способствуют сохранению относительного удлинения композиции. Итак, при получении реальных высокоударопрочных систем изменения величины ударной вязкости и относительного удлинения при разрыве можно осуществить в исследованных системах за счет структурной модификации, направленного управления процессом фазового разделения, сокращения стадии инверсии фаз и регулирования степени прививки, а также средней толщины и строения межфазного слоя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. 303 с.
2. Бакнелл К. Ударопрочные пластики. Л., 1981. 326 с.
3. Гольдман А. Я., Перепечко И. И., Текутева З. Е., Иванчев С. С., Павлюченко В. Н., Сошина О. А., Садиков Б. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 804.
4. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М., 1984. 327 с.
5. Molau G. E. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 1267.
6. Molau G. E. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 12. P. 4235.
7. Рупышев В. Г., Егорова Е. И., Таркова Е. М. // Хим. пром-сть. 1987. № 11. С. 668.
8. Гольдман А. Я., Иванчев С. С., Кудрявцева Л. Т. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 3. С. 629.
9. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М., 1980. 478 с.
10. Носкова Н. А., Енальев В. Д., Булатова В. М., Таркова Е. М., Егорова Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 525.
11. Манусевич Е. Е., Вылегжанина К. А., Баллова Г. Д. // Тез. докл. IX Всесоюз. координац. совещ. Л., 1982. С. 10.
12. Баллова Г. Д. // Пласт. массы. 1970. № 11. С. 9.
13. Методы исследования ударопрочных полистиролов/Под ред. Гальперина В. М. Л., 1975. 72 с.
14. Гольдман А. Я., Перепечко И. И., Кудрявцева Л. Т., Нижегородов В. В., Бугузова М. А. // Механика композит. материалов. 1986. № 2. С. 207.
15. Dobry A., Boyer-Kawenoki F. // J. Polymer Sci. 1947. V. 3. № 1. P. 90.
16. Гольдман А. Я., Рупышев В. Г., Вылегжанина К. А., Баллова Г. Д. // Тез. докл. на конф. «Механохимия межфазных явлений в композиционных материалах». Львов, 1987. С. 15.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
03.10.88

A. Ya. Gol'dman, V. G. Rupyshev, K. A. Vylegzhannina,  
O. K. Belomutskaya, G. D. Ballova, M. G. Rozhavskii

#### REGULATION OF THE STRUCTURE AND FORMATION OF INTERPHASE IN IMPACT-RESISTANT POLYMER SYSTEMS USING MODIFYING ADDITIVES

#### Summary

Impact-resistant polymer systems on the basis of PS with modifying additives have been studied by dynamic mechanical spectroscopy and electron microscopy methods. Viscoelastic characteristics and phase structure of a polymer are quantitatively analysed. For all samples of impact-resistant PS the intermediate  $\beta'$  loss peak is observed on the  $\text{tg } \delta=f(T)$  dependence in the 223-253 K temperature range as well as the corresponding temperature transitions on the  $C=f(T)$  dependence being absent in initial components. This fact points out the appearance of the interphase confirmed by the electron microscopy data. As a result of increase of the contact on the matrix-inclusion boundary the necessary complex of physico-mechanical properties can be obtained and the impact strength can be increased twice.