

УДК 541.64:539.199

ОЗОНОСТОЙКОСТЬ, РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА В БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТАХ

© 1995 г. Б. Э. Крисюк*, А. А. Попов**, В. В. Котов**

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская область, п/о Черноголовка

**Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 21.01.94 г.

Исследована кинетика релаксации напряжений в термоэластопластах на основе ди-блок-сополимеров бутадиена и стирола в диапазоне 280 - 353 К. Методами ЭПР и ИК НПВО изучены молекулярная динамика и структура поверхности полимеров. Релаксация напряжений в инертной атмосфере определяется совокупностью разнообразных факторов, и выявить единую закономерность не удается. Скорость релаксации в атмосфере озона коррелирует с частотой вращения радикала-зонда. Этот факт свидетельствует о том, что в агрессивной среде кинетика спада напряжений определяется скоростью роста трещин, которая в свою очередь зависит от динамики молекулярных движений, так как именно последняя определяет скорость релаксации микронапряжений в устье трещины.

ВВЕДЕНИЕ

Термоэластопласти (ТЭП) по своим эксплуатационным свойствам приближаются к вулканизатам, но в отличие от последних ТЭП допускают многократную переработку, что открывает возможности создания безотходных технологий резиновой промышленности. Поэтому изучение процессов релаксации напряжений в ТЭП уже сравнительно давно привлекает внимание исследователей. В работах [1, 2] рассмотрена кинетика релаксации напряжения в пленках сополимера бутадиена и стирола различного состава и приготовленных осаждением из различных растворов и суспензий. Показано, что способ приготовления существенно влияет на кинетику релаксации напряжений; пленки, приготовленные из хороших растворителей, напряжены, в них не завершены релаксационные процессы. Изучали также процессы набухания таких сополимеров с учетом релаксации возникающих при этом напряжений [3]. Но реально изделия из ТЭП (как и из резин) зачастую эксплуатируют и в условиях одновременного воздействия механических нагрузок и агрессивных химических сред, поэтому исследование процессов релаксации механических напряжений в атмосфере озона (основного "виновника" распространения трещин в резинах) представляется актуальной задачей как с научной, так и с практической точек зрения. Между тем в литературе данные о кинетике таких процессов практически отсутствуют.

Настоящая работа посвящена исследованию структуры, молекулярной динамики и кинетики

релаксации напряжений в атмосфере озона в ряду ТЭП на основе блок-сополимеров бутадиена и стирола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали следующие полимеры¹.

1. ДСТ-А – бутадиен-стирольный диблок-сополимер, содержащий 30% по массе стирола и имеющий звездообразную структуру с четырьмя макроцепями ПБ, выходящими из каждого узла и соединенными другим концом с ПС-блоком. $M = 2.5 \times 10^5$, доля звездообразных молекул 80%, доля винильных групп 11,8%.

2. ДСТ-Б – то же, что и ДСТ-А, но имеет 94% звездообразных структур и 14,5% винильных групп.

3. ДСТ-30Р – аналог двух первых, но с ММ эластомера $(8 - 16) \times 10^4$, а ПС – $(8 - 10) \times 10^3$. Содержание транс-1,4-звеньев 44,5%, цис-1,4 – 44%, 1,2-звеньев – 11,5%.

4. ДСТ-50 – линейный дивинил-стирольный ТЭП с 50% ПС. ММ эластомера 9×10^4 , ПС – 2×10^4 .

5. ДСТ-30Р-ПС – механическая смесь ДСТ-30Р и 20% по массе чистого ПС.

6. ДМСТ-30Р – аналог ДСТ-30Р, содержащий вместо стирола поли- α -метилстирольные блоки с $M = 1.2 \times 10^4$.

¹ Образцы ДСТ-А и ДСТ-Б синтезированы фирмой "Enichem Elastomeri", Milano, Italy, остальные – Воронежским филиалом ВНИИСК.

7. ПБСТ-Р – пиперилен-бутадиен стирольный ТЭП, содержащий 30% стирола, 35% бутадиена и 35% пиперилена. ММ эластомеров – $(6 - 16) \times 10^4$, ПС – $(8 - 15) \times 10^3$.

Релаксацию механических напряжений исследовали с помощью релаксометра ИХФ РАН в режиме с постоянной деформацией растяжения и регистрации усилия, действующего со стороны полимера на зажим. Деформацию задавали быстрее 0.1 с. Опыты проводили в инертной атмосфере и в атмосфере озона-воздушной смеси (в дальнейшем будем условно называть эти процессы физической и химической релаксацией соответственно) с концентрацией озона 10^{-5} моль/л. Как показали предварительные исследования кинетики релаксации напряжения в ТЭП, кривая спада напряжения описывается суммой минимум двух экспонент, причем быстрый начальный участок оказался нечувствительным к наличию озона и другим факторам. Поэтому в настоящий работе кинетику релаксации характеризовали только по второму участку, на котором скорость процесса зависит от химических превращений в полимере. Все значения скоростей релаксации приведены к величине исходного напряжения, т.е. являются относительными.

Полимерные образцы исследовали в виде пленок толщиной 100 мкм, полученных и отмытых от стабилизаторов путем двойного переосаждения исходного материала из растворов в бензоле, толуоле или хлороформе.

Значение условного напряжения (максимальное в ходе опыта усилие, деленное на исходное сечение) определяли в воздушной атмосфере. Все данные по механическим измерениям в данной работе – результат усреднения по пяти – десяти измерениям, дисперсия измеряемой величины – около 10%.

Динамику молекулярных движений исследовали методом спинового зонда и характеризовали по времени корреляции вращения τ_c стабильного нитроксильного радикала 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТМПО). Зонды вводили в полимер при комнатной температуре из паров. Чтобы исключить дипольное и обменное взаимодействия зондов (которые искажают форму линии), величина концентрации ТМПО не превышала 10^{-3} моль/кг. Спектры ЭПР регистрировали в трехсанитметровом диапазоне с помощью спектрометра SE/X "Radiopan", значение τ_c вычисляли стандартным образом [4, 5].

Структуру поверхности ТЭП исследовали методом МНПВО в ИК-диапазоне с помощью спектрофотометра "Specord M-80" и призмы из кристалла KRS-5.

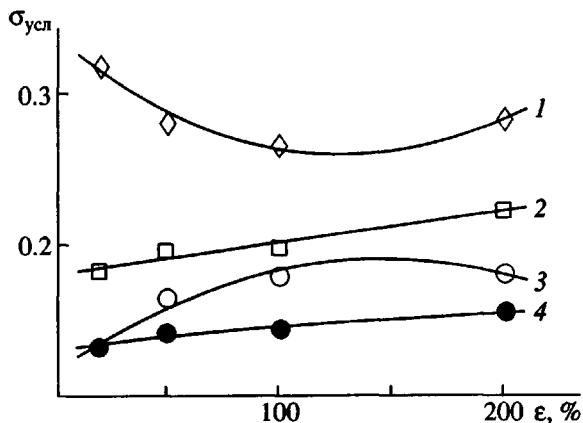


Рис. 1. Зависимости условного напряжения от деформации ТЭП при 303 К: 1 – ДСТ-50, 2 – ДСТ-30Р-ПС, 3 – ДМСТ-Р, 4 – ДСТ-А.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При относительном удлинении $\epsilon < 50\%$ весь процесс деформации ТЭП локализуется в шейке и образец деформируется неоднородно. При $\epsilon \geq 100\%$ шейка распространяется на весь образец и деформация визуально однородна. Поэтому мы в основном будем рассматривать данные, полученные при относительно высоких деформациях (50 - 200%).

На рис. 1 представлена зависимость условного напряжения $\sigma_{\text{усл}}$ от деформации при 30°C для ряда ТЭП (для остальных образцов все изменения находятся в тех же пределах). Наибольшая величина $\sigma_{\text{усл}}$ зафиксирована для ДСТ-50, имеющего максимальное содержание ПС. У смесевого образца с тем же содержанием ПС наблюдается меньшая величина $\sigma_{\text{усл}}$. Минимальное значение $\sigma_{\text{усл}}$ имеют ДСТ-А и ДСТ-Б. Надо сказать, что условное напряжение (характеристика, принятая в резиновой промышленности) при коэффициенте Пуасона, близком к 0.5, составляет просто $\sigma / (\epsilon + 1)$, т.е. оно пропорционально величине максимального в ходе опыта напряжения, которое в свою очередь зависит от скорости задания деформации, поэтому зависимости рис. 1 не соответствуют обычным кривым растяжения, которые получают при малой скорости растяжения.

Особенностью механического поведения ТЭП является слабая зависимость $\sigma_{\text{усл}}$ от ϵ . Это не характерно для обычных вулканизатов, где релаксация завершается за время деформирования. Хорошо известно, что бутадиен-стирольные ТЭП имеют гетерогенную структуру с двумя различными микрофазами – ПБ и ПС. Релаксация напряжения в такой системе протекает путем пластического течения с разрушением и образованием физических сшивок в ПБ-фазе и деформации жестких ПС-блоков. Для вулканизованных систем, густота сетки у которых высока по

Таблица 1. Параметры релаксации механического напряжения в термоэластопластах

Образец	Темпера- тура, К	Скорость релаксации $v \times 10^2$, мин $^{-1}$				Условное напря- жение, МПа	
		на воздухе		в озоне			
		при деформации					
		100%	200%	100%	200%	100%	200%
ДСТ-А	303	0.51	0.38	7.10	2.41	0.145	0.157
	353	—	—	5.72	5.07	0.144	0.159
ДСТ-Б	303	0.55	0.43	6.17	2.22	0.155	0.159
	353	—	—	5.72	4.95	0.141	0.155
ДСТ-30Р-ПС (смесь)	280	0.86	0.96	2.20	1.55	0.220	0.262
	303	2.08	2.15	4.68	3.69	0.199	0.224
	353	9.36	9.17	9.40	9.25	0.173	0.210
ДМСТ-Р	280	0.79	0.79	2.30	1.60	0.184	0.200
	303	1.23	1.11	5.71	2.74	0.179	0.182
	353	6.12	5.68	—	—	0.156	0.178
ПБСТ-Р	280	0.55	0.58	2.25	1.85	0.211	0.256
	303	1.08	1.16	2.72	2.11	0.172	0.200
	353	6.37	5.95	7.20	7.05	0.187	0.186
ДСТ-30Р	280	0.62	0.63	—	—	0.196	0.220
	303	1.47	1.25	5.66	2.74	0.162	0.176
	353	9.23	8.21	9.23	8.89	0.160	0.168
ДСТ-50	280	0.57	0.62	—	—	0.332	0.342
	303	0.99	1.01	3.97	2.95	0.267	0.284
	353	7.81	7.44	6.07	7.44	0.236	0.254

сравнению с ТЭП, время перестройки структуры при растяжении мало. В ТЭП узлом можно считать ПС-блок и реальный узел на атоме кремния в разветвленных полимерах. Расстояние между такими узлами велико, и релаксация напряжения включает в себя перестройку большого числа узлов физических сшивок и, в конце концов, передачу части усилия на ПС-блоки. За время деформации этот процесс закончится не успевает, полимер испытывает значительную пластическую деформацию и ведет себя как вязкая жидкость, демонстрируя слабую зависимость $\sigma_{\text{ усл}}$ от ϵ (рис. 1).

Отличительной особенностью данных ТЭП является также слабая зависимость $\sigma_{\text{ усл}}$ от температуры (табл. 1). Этот факт также согласуется с представлением о том, что на начальном этапе деформирования полимер претерпевает чисто вязкое течение, для которого характерна низкая энергия активации.

На рис. 2 представлены температурные зависимости времени корреляции вращения ТМПО в

некоторых ТЭП. Видно, что в широком интервале температур для них выполняется уравнение Аррениуса. Аналогичные данные получены и для остальных образцов. Параметры уравнения Аррениуса для τ_c и результаты ИК-исследования структуры поверхности ТЭП приведены в табл. 2. Энергия активации вращения ТМПО для всех ТЭП составляет 25 - 29 кДж/моль и лишь для смесевого образца она существенно меньше - 10 кДж/моль. Такое аномально низкое значение не характерно для гомогенных полимеров в области быстрого вращения зонда [4, 5] и указывает на то, что зонд в данном случае локализуется в дефектах с пониженнной плотностью цепей [6]. О дефектности структуры смесевого образца свидетельствует и меньшее, чем у ДСТ-50, значение $\sigma_{\text{ усл}}$. По всей видимости, при смешении ДСТ-30 с ПС не достигается гомогенизация результирующей смеси и в результате образуются дефектные области с пониженной плотностью цепей, расположенные скорее всего на границе раздела фаз. В остальных ТЭП зонд локализуется в эласто-

мерной фазе (на это указывает его высокая подвижность при комнатной температуре, когда ПС застеклован), которая, судя по "нормальным" значениям активационных параметров движения зонда, не содержит дефектов, характерных для смесевого образца.

Из анализа данных табл. 2 следует, что в ТЭП динамика движений зонда в эластомерной фазе зависит от конформационного набора, причем *транс*-конформер менее подвижен, чем *цис*. Кроме того, на нее оказывает влияние примесь ПС-цепей в эластомерной фазе. С этой точки зрения понятна закономерность изменения τ_c в ряду ТЭП: наибольшая частота вращения наблюдается для ДСТ-А и ДСТ-Б, а наименьшая – для ДСТ-50 и ПБСТ-Р. Действительно, именно ПБСТ содержит наименьшее число *цис*-изомеров, а ДСТ-50 – максимальное содержание ПС. Образец ДСТ-А, наоборот, содержит значительное число *цис*-изомеров.

Рассмотрим данные о физической релаксации (табл. 1), имея в виду ее механизм, основанный на вязком течении полимера путем перестройки физической сетки. При 353 К (вблизи температуры стеклования ПС) ТЭП ведут себя подобно несшитым эластомерам, подвергнутым постоянной деформации – напряжение спадает до нуля, деформация полностью необратима. При более низких температурах ТЭП проявляют свойства сшитых полимеров, появляется отличное от нуля остаточное напряжение, что согласуется с представлениями о гетерогенной структуре данных ТЭП с полифункциональными узлами на включениях ПС и значительным числом физических сшивок. Последние и ответственны за остаточную деформацию, величина которой составляла 80 - 90% от исходной.

Величина относительной скорости физической релаксации v_ϕ в большинстве случаев слабо зависит от деформации. Однако сам процесс релаксации в этом случае весьма сложен и при переходе от полимера к полимеру не наблюдается

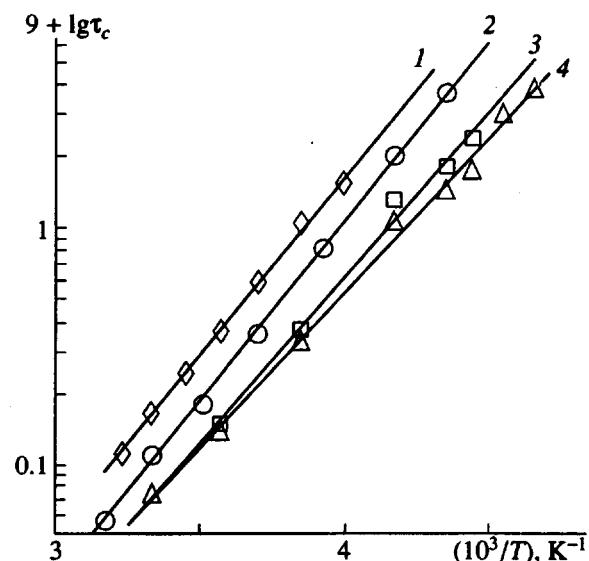


Рис. 2. Аррениусовские зависимости для времени корреляции вращения спинового зонда в ПБСТ-Р (1), ДМСТ-Р (2), ДСТ-Б (3) и ДСТ-А (4).

прямой корреляции v_ϕ с частотой вращения спинового зонда или с содержанием ПС (табл. 2). Максимальную величину v_ϕ имеет ДСТ-30Р-ПС, что разумно связать с упомянутыми выше дефектами его структуры. Здесь физическая релаксация в значительной степени может быть обусловлена межфазным расслоением. В остальном ряду полимеров выявить взаимосвязь между рассматриваемыми параметрами не удается. Так, минимальное значение v_ϕ наблюдается для ДСТ-А и ДСТ-Б, для которых как раз характерна максимальная подвижность зонда. Третьим в этом ряду идет ДСТ-50, в котором подвижность минимальна. На наш взгляд, это указывает на различный в разных образцах вклад в суммарную релаксацию двух факторов: перестройки структуры (зависит главным образом от молекулярной динамики) и влияния ММ. Образцы ДСТ-А и ДСТ-Б имеют

Таблица 2. Данные по молекулярной динамике и структуре поверхности термоэластопластов

Образец	Время корреляции вращения зонда			D_{1605}/D_{1081} (стирол)	D_{1600}/D_{1081} (1,4- <i>цис</i>)	D_{1215}/D_{1081} (1, 2)
	$\tau_c \times 10^{10}$, с (при 273 К)	предэкспоненциальный множитель ($\times 10^{15}$), с	энергия активации, кДж/моль			
ДСТ-А	1.94	4.02	24.48	1.77	1.26	0.17
ДСТ-Б	2.16	2.13	26.16	2.09	1.77	0.59
ДСТ-30Р-ПС	3.14	3280	10.35	2.67	0.72	0.14
ДМСТ-Р	3.26	0.825	29.25	1.76	1.44	0
ПБСТ-Р	5.10	1.68	28.65	2.25	0.52	0.10
ДСТ-30Р	3.25	5.26	25.04	2.00	2.00	0.10
ДСТ-50	3.80	7.90	24.47	2.94	0.64	0.15

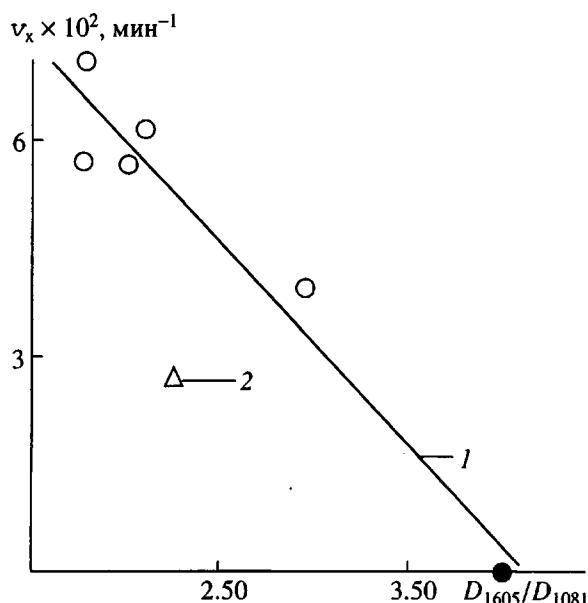


Рис. 3. Зависимость скорости химической релаксации от содержания ПС в приповерхностном слое ряда ТЭП (1) за исключением ПБСТ-Р (2). Темная точка соответствует чистому ПС.

большую ММ, чем их аналог ДСТ-30Р и другие ТЭП, что, несмотря на максимальную молекулярную подвижность, приводит к малой величине v_ϕ , т.е. влияние ММ на физическую релаксацию может перекрывать влияние молекулярной динамики.

В атмосфере озона релаксация напряжений определяется конкуренцией двух процессов – упоминавшейся выше физической релаксацией и процессом трещинообразования в результате озонного окисления поверхности с последующим прорастанием трещин в глубь образца. В последнем случае скорость релаксации напряжений определяется скоростью роста трещин и реакцией озона с напряженными цепями в устье трещины (причем скорости обоих процессов в свою очередь зависят от напряжения в вершине трещины). Так как и образование, и рост трещин являются результатом химической реакции озона с полимером, мы и называем процесс релаксации в атмосфере озона химической релаксацией.

Для этого процесса ситуация в корне отличается от физической релаксации, где не удалось выявить какие-либо общие закономерности. При 353 К скорость химической релаксации v_x практически совпадает с v_ϕ . Здесь и без озона образцы интенсивно релаксируют, озон ускоряет процесс незначительно (табл. 1). При более низких температурах скорость релаксации в озоне значительно превышает скорость релаксации в инертной атмосфере. Это различие в отдельных случаях достигает десятичного порядка и мини-

мально для смесевого образца. Последний факт хорошо вписывается в изложенные представления и по природе аналогичен близости v_ϕ и v_x при высоких температурах: при эффективной релаксации в смесевом образце в отсутствие озона из-за наличия дефектов на границе фаз растрескивание вследствие озонного окисления поверхности вносит лишь небольшой дополнительный вклад в суммарную скорость процесса. Величина данного вклада зависит от озоностойкости эластомерного компонента и при большом содержании ПС в смесевом образце невелика.

Для остальных образцов мы попытались найти какую-то единую закономерность, описывающую изменение v_x в рассматриваемом ряду ТЭП. Оказалось, что не наблюдается прямой корреляции v_x ни с какими структурными параметрами. Наиболее хорошо скорость химической релаксации коррелирует с содержанием ПС на поверхности ТЭП, но из этого ряда полностью выпадает ПБСТ-Р (на рис. 3 для примера приведена такая зависимость для v_x при $\epsilon = 100\%$ и $T = 303$ К) – единственный в ряду исследованных ТЭП образец, у которого эластомерная часть имеет иную химическую природу. Корреляция скорости релаксации с содержанием ПС на поверхности полимера указывает на поверхностный характер озонного разрушения ТЭП и на защитные функции приповерхностной ПС-фазы. Однако количественная корреляция рассматриваемых параметров сохраняется лишь в пределах ряда ТЭП с идентичной эластомерной ПБ-фазой. Частичная замена бутадиена на пиперилен приводит к тому, что наблюдавшаяся корреляция v_x с содержанием ПС в приповерхностном слое нарушается.

На рис. 4 представлены зависимости v_x от частоты вращения ТМПО $v = \tau_c^{-1}$. Оказалось, что для всех исследованных ТЭП при всех величинах деформации зависимость $v_x(v)$ однотипна, ее наклон с ростом v уменьшается и эта зависимость хорошо описывается корневой функцией (рис. 4, кривые). Следует отметить, что разброс экспериментальных данных не позволяет достоверно утверждать, что это именно корневая зависимость. Достоверно можно отметить, что наклон зависимости уменьшается с ростом ϵ , причем при $\epsilon = 200\%$ наклон становится нулевым и v_x перестает коррелировать с v . Здесь v_x не зависит от природы ТЭП и их надмолекулярной структуры.

Корреляция скорости химической релаксации с молекулярной подвижностью может быть либо прямой (когда процесс определяется скоростью микрорелаксации), либо опосредованной (когда молекулярная динамика влияет на скорость химической реакции). Чтобы различить эти факторы, необходимо проанализировать особенности химической реакции озона с полимерами, содержащими двойные связи. Во-первых, как уже упоминалось выше, эта реакция из-за чрезвычайно

высокой константы скорости элементарного акта практически чисто поверхностная, т.е. идет на поверхности полимера и трещин. Диффузия озона внутрь полимера здесь роли не играет. На скорость взаимодействия озона с двойными связями влияют в данном случае два фактора: напряжение и конформационный состав. Дело в том, что величина микронапряжения влияет на константу скорости процесса [7], причем величина и знак этого влияния зависят от конфигурации двойной связи. Так, растягивающее усилие активирует 1,4-транс, тормозит реакцию 1,4-цис и не влияет на связь C=C в 1,2-положении. Значит, если бы скорость роста трещин лимитировалась химической реакцией, то наблюдалась бы зависимость скорости химической релаксации от конформационного состава ТЭП, причем зависимости $v_x(v)$ для ТЭП с разным содержанием цис- и транс-звеньев различались бы и по своему характеру. Но в нашем случае зависимости однотипны: v_x уменьшается при уменьшении v . Следовательно, не кинетика химической реакции определяет процесс релаксации напряжений в озоне.

Таким образом, скорость процесса определяется напрямую молекулярной динамикой. Связь скорости спада напряжения с частотой молекулярных движений можно представить следующим образом. Релаксация напряжения в озоне определяется в основном скоростью роста трещин (вклад чисто физической релаксации мал), которая в свою очередь зависит от напряжения в вершине трещины. Озонное растрескивание эластомеров связано с тем, что в результате окисления поверхность полимера становится хрупкой. После образования первичных трещин их поверхность в свою очередь окисляется и в устье трещины, где концентрируются напряжения, хрупкость материала также возрастает. Разрушение хрупкого окисленного слоя в вершине трещины приводит к ее прорастанию в глубь образца и образованию новой поверхности. Именно в этот момент происходит передача напряжения с разрушенного (и соответственно разгруженного) участка на новую вершину трещины. Данный процесс определяется мелкомасштабной молекулярной динамикой. Чем выше скорость релаксации микронапряжений, тем быстрее передается усилие вдоль растущей трещины и тем быстрее она прорастает. Такая трактовка представляется логичной; однако она никак не объясняет снижение наклона кривых на рис. 4 с ростом деформации.

В рамках этих представлений уменьшение скорости релаксации в озоне при увеличении деформации можно объяснить следующим образом. При растяжении эластомеров уменьшается число состояний цепи, что приводит к снижению ее подвижности. Хорошо известно явление частичной кристаллизации диеновых эластомеров при высоких ϵ . Этот эффект приводит к торможению вращения спинового зонда при растяжении сопо-

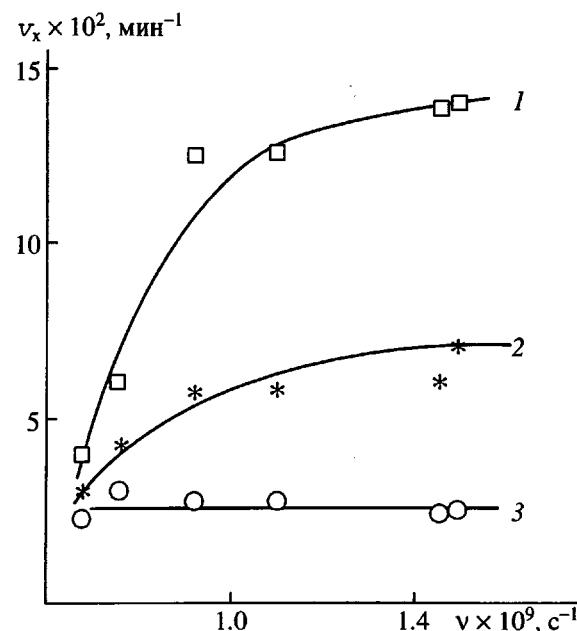


Рис. 4. Корреляция скорости химической релаксации напряжений при различных деформациях с частотой вращения зонда, измеренной в недеформированных ТЭП. $\epsilon = 20$ (1), 50 (2) и 200% (3).

лимеров типа СКС, СКН, содержащих различные конформеры [8]. Мы не располагаем аналогичной информацией для ТЭП, но представляется разумным предположить, что в них эластомерная фаза при растяжении испытывает такие же изменения, т.е. с повышением деформации снижаются сегментальная подвижность макроцепей и, следовательно, скорость релаксации микронапряжений в вершине трещины. Именно это вызывает, на наш взгляд, снижение v_x с ростом ϵ . Тогда уменьшение наклона зависимости $v_x(v)$ с увеличением ϵ можно объяснить исходя из следующих соображений. Во всех ТЭП при больших деформациях торможение сегментального движения приводит к выравниванию их релаксационных характеристик – эффект “механического стеклования” [9, 10]. В принципе, в таком пределе скорость роста трещин может перестать лимитироваться релаксацией микронапряжений в вершине и это приведет к нивелировке эффекта, т.е. наибольшая чувствительность v_x к величине v проявляется при малых деформациях. При $\epsilon = 200\%$ скорости релаксации различных ТЭП выравниваются и специфика молекулярной динамики исчезает. В данном случае величины v_x и v_ϕ сближаются (табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полностью корректное объяснение всех наблюдаемых закономерностей требует дополнительной информации. Однако можно утверж-

дать, что при наличии агрессивной среды динамика молекулярных движений в ТЭП играет решающую роль. Особенno это относится к практически наилучше значимой области малых деформаций (эксплуатационные условия), где чувствительность скорости процесса старения материала к молекулярной подвижности максимальна.

Решающая роль молекулярной динамики в озонастойкости напряженных ТЭП приводит к несколько неожиданным результатам. Так, образцы, проявлявшие лучшие релаксационные характеристики в отсутствие озона (ДСТ-А и ДСТ-Б), в агрессивной атмосфере оказываются наименее стойкими. Это означает, что достаточно хорошая структура и отсутствие значительных дефектов еще не являются гарантией хороших эксплуатационных характеристик материала.

Озонастойкость – важнейшая характеристика эластомерных изделий – зависит от сегментальной подвижности. Ее снижение (например, введением полярных групп, заместителей, изменением конформационного набора и т.п.) наряду с увеличением содержания стирола в приповерхностном слое представляется перспективным путем улучшения изделий из ТЭП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубов П.И., Андрющенко Т.А., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2738.
2. Андрющенко Т.А., Аскадский А.А., Зубов П.И. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 10. С. 2366.
3. Зубов П.И., Матвеев Ю.И., Аскадский А.А., Андрющенко Т.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1347.
4. Kovarskii A.L., Wasserman A.M. // Molecular Motion in Polymers by ESR / Ed. by Boyer R., Keinath S. Chytritton: MMI Press, 1980. P. 177.
5. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
6. Kovarskii A.L., Plachek J., Szosc F. // Polymer. 1978. V. 19. № 10. P. 1137.
7. Popov A.A., Zaikov G.E. // J. Macromol. Sci. C. 1983. V. 23. № 1. P. 1.
8. Карпова С.Г., Попов А.А., Чвалун С.Н., Годовский Ю.К., Зубов Ю.А., Заиков Г.Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2435.
9. Egorov E.A., Zhizhenkov V.V. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 7. P. 1089.
10. Zhizhenkov V.V., Egorov E.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 1. P. 117.

Ozone Resistance, Relaxation Properties, and Molecular Mobility of Butadiene-Styrene Thermoplastic Elastomers

B. E. Krisyuk*, A. A. Popov**, and V. V. Kotov**

*Chernogolovka Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science,
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Science,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – The kinetics of mechanical stress relaxation in a series of thermoplastic elastomers based on diblock copolymers of butadiene and styrene was studied in the temperature interval of 280 – 353 K. The molecular dynamics and structure of polymer surface were investigated by ESR spin probe technique and IR ATR spectroscopy. It was found that in inert environment the stress relaxation is determined by many factors and we failed to establish any correlation between parameters considered. In ozone-air environment, the rate of stress relaxation correlates with the frequency of spin probe rotation. This indicates that in aggressive environment the kinetics of stress relaxation is governed by the velocity of crack growth, which in its turn is determined by the dynamics of molecular motion, because the latter is responsible for the rate of microscopic stress relaxation in the crack tip.