

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА БЛОКСОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА
С ПОЛИБУТАДИЕНОМ*Аскадский А. А., Андрющенко Т. А., Зубов П. И.*

Изложены результаты новейших исследований структуры и свойств блоксополимеров полистирола с полибутадиеном. Основное внимание обращено на влияние структуры и условий формирования образцов на комплекс физико-механических свойств. Детально рассмотрены вопросы, связанные с макро- и микрорасслоением растворов блоксополимеров. Проанализированы работы, посвященные анализу структуры блоксополимеров методом измерения сорбционных характеристик; в основу рассмотрения положено представление о релаксационном механизме процессов сорбции и набухания. Показаны большие возможности регулирования структуры и свойств блоксополимеров.

Библиография — 190 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1380
II. Конформационное состояние макромолекул в растворах. Влияние состава растворяющей смеси. Микро- и макрорасслоение растворов блоксополимеров	1381
III. Структура и механические свойства блоксополимеров в твердом состоянии	1385
IV. Оценка структуры блоксополимеров методом набухания	1400

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследованию структуры и свойств блоксополимеров в настоящее время посвящена довольно обширная литература. Имеется ряд обзоров [1—4], в которых достаточно детально рассмотрены структура и свойства блоксополимеров по материалам работ, выполненных до 1976 г. включительно. В этих работах основное внимание уделяется термоэластопластам, т. е. системам, в которых достаточно протяженные гибкие блоки эластомеров химически связаны с не менее протяженными жесткими блоками.

Термоэластопласты в виде блоксополимеров считаются весьма перспективными материалами, которые могут найти широкое применение в технике [5]. Будучи просты в переработке, они по технологии изготовления изделий приближаются к пластмассам. Если блоксополимеры (например, блоксополимер полистирола с полибутадиеном) типа стирол-бутадиен-стирол (СБС) ввести в обычные пластики (например, в полиэтилен, полипропилен, полистирол), то улучшается эластичность и повышается ударопрочность последних. При этом наиболее важен тот факт, что перерабатываемость композиций остается практически такой же, как и для исходных пластиков. Совокупностью перечисленных выше свойств и определяется перспективность блоксополимеров. Среди таких систем наибольшее распространение получили блоксополимеры полистирола с полибутадиеном, которые и являются объектами нашего обзора.

Блоксополимеры, в особенности блоксополимеры на основе полистирола, привлекают наиболее пристальное внимание исследователей, поскольку они уже находят практическое применение [6—11]. Реологические свойства блоксополимеров весьма сложны и отличаются от реологических свойств как гомополимеров, так и обычных дисперсных систем. Обзор данных по этим вопросам содержится в работе [12]. В ряде обзорных статей [13—16] рассматриваются вопросы морфологии блоксополимеров, их механические свойства, влияние состава и условий испытания на свойства.

В данном обзоре детально изложены результаты только новейших исследований, выполненных в самые последние годы; лишь изредка в

случае необходимости привлекаются ссылки на более ранние исследования, если это продиктовано логикой изложения. Не затрагивается в данном обзоре и исторический аспект проблемы.

II. КОНФОРМАЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРЯЮЩЕЙ СМЕСИ. МИКРО- И МАКРОРАССЛОЕНИЕ РАСТВОРОВ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ

Как было отмечено выше, блоксополимеры построены из протяженных фрагментов одного полимера, химически связанных с фрагментами другого полимера. В случае блоксополимеров полистирола с полибутадиеном центральным блоком является фрагмент цепи полибутадиена, а двумя концевыми служат блоки полистирола (эта структура получила наибольшее распространение, хотя возможны и другие варианты).

Уже в сравнительно ранних работах были изучены особенности поведения блоксополимеров в растворе. Характерное строение блоксополимеров приводит к специфической структуре их в разбавленных растворах, хотя ряд авторов считает, что к блоксополимерам можно применить теории, разработанные для гомополимеров [17–19]. Достаточно убедительно показано, что в большинстве случаев в разбавленном растворе происходит внутримолекулярное фазовое разделение. В результате наблюдается образование мицелл; при этом ядро мицеллы состоит из блока, который обладает меньшим термодинамическим сродством по отношению к данному растворителю, а оболочка мицеллы — из блока, который обладает наибольшим термодинамическим сродством к растворителю [20–22]. Изменяя состав растворяющей среды, можно управлять сегрегацией блоков, причем такая возможность рассмотрена и теоретически [23–25]. Структуру мицелл можно менять прибавлением селективного осадителя, при этом в дальнейшем меняются и свойства полученных образцов [26–32]. Введение селективного осадителя в раствор блоксополимера приводит к скручиванию одного из блоков и к уменьшению вследствие этого характеристической вязкости раствора [33–36].

Процесс микрорасслоения в растворах блоксополимеров и степень совместимости двух блоков зависят от типа растворителя, являющегося либо общим растворителем для обоих блоков, либо селективным растворителем для одного из них [37]. При определении фазового состояния блоксополимеров в растворе основное внимание уделяется межмолекулярному взаимодействию блоков друг с другом и с растворителем. Переход от разбавленных растворов к концентрированным может осуществляться не всегда, а только в определенных условиях. Так, при эквимольном соотношении компонентов сополимера типа АВА такой переход осуществляется только в растворителях, селективных по отношению к центральному блоку [38]; в противном случае происходит разделение на фазы и выпадение полимера в осадок.

В зависимости от характера межмолекулярного взаимодействия между одинаковыми и разнородными блоками цепи блоксополимеров приобретают различную форму [39]. Так, если взаимодействия АА и ВВ отсутствуют, а взаимодействие АВ характеризуется притяжением сегментов, то цепи принимают форму компактного клубка. Если же однородные блоки притягиваются, а разнородные отталкиваются, то цепи трехблочного сополимера коллапсируют.

Естественно, что характер структурообразования блоксополимеров в растворе зависит не только от концентрации, но и от типа растворителя. Если используется термодинамически плохой растворитель для полибутадиеновых блоков (например, этилацетат), то тройной блоксополимер полибутадиена с полистиролом образует в растворе мицеллы сферической или червеобразной формы, ядром которых служат полибутадиеновые блоки [40].

Как уже отмечалось выше, блоксополимеры в селективных раство-

рителях образуют мицеллы, которые состоят из более плотного ядра представляющего собой нерастворимый компонент, и оболочки, состоящей из растворимого компонента, и, следовательно, набухшей в растворителе. Способность блоксополимеров к мицеллообразованию зависит от их состава, молекулярной массы блоков и других факторов. Для блоксополимеров полистирола с полибутадиеном процесс мицеллообразования удобно изучать в растворе в *n*-алканах. Проведенное в работе [41] исследование методом светорассеяния и седиментации показало, что в зависимости от молекулярной массы блоков, типа растворителя, концентрации полимера в растворе и температуры, можно наблюдать образование как гомогенного раствора, так и мицеллярной структуры, с переходом между ними. При этом основное влияние на характер структурообразования в растворах оказывает молекулярная масса полистирола. Если молекулярная масса полистирольных блоков невелика и составляет менее 10 000, то в *n*-алканах образуются истинные растворы; если же их молекулярная масса превышает 20 000, то образуются только мицеллярные растворы. Отмечено, что число молекул в мицелле зависит от способа приготовления раствора и от молекулярной массы полистирольных блоков. Процесс мицеллообразования в растворах блоксополимеров полистирола с полибутадиеном в селективных растворителях изучали также в работе [42].

При работе с растворами блоксополимеров (в частности, тройных блоксополимеров полистирола с полибутадиеном) необходимо учитывать особенности их поведения и нестабильность. Так, обнаружена аномальная опалесценция в растворах указанного блоксополимера в изопропилацетате, являющемся селективным растворителем для полистирола [43]. Аномалия наблюдается в узком интервале температур от 37 до 35°; появляющиеся в этих условиях большие частицы изменяют характер светорассеяния. При уменьшении концентрации раствора опалесценция проявляется при более низких температурах, причем образующиеся мицеллы имеют обычные размеры. Формирование мицелл аномально большого размера является нестабильным процессом и может наблюдаться в течение нескольких часов.

Метастабильное состояние обнаружено [44] при детальном исследовании вязкостных свойств растворов двойных блоксополимеров полистирола с полибутадиеном в растворителях, селективных для каждого из блоков, а также в смесях этих растворителей. Переход от одного типа мицелл к другому наблюдали при изменении состава смеси (при постепенном переходе от селективного растворителя для одного из блоков к селективному растворителю для другого блока); переход проходит через области метастабильного состояния. Этот переход вызывает характерные изменения вязкости раствора и коэффициента селективной сорбции одного из компонентов смеси. Все эти свойства зависят от молекулярных масс блоков полистирола и полибутадиена.

Исследование ассоциации блоксополимеров в селективных растворителях проведено в работе [45] на примере гидрированных блоксополимеров полистирола с изопреном. При высоких концентрациях селективного растворителя и низких температурах образуются компактные монодисперсные мицеллы. При меньших концентрациях селективного растворителя или при повышении температуры образуются большие полидисперсные ассоциаты.

Для анализа конформационного состояния блоксополимеров в разбавленных растворах проведен машинный эксперимент [46]; расчеты проводили методом Монте-Карло на простой кубической решетке с запретом самопересечений. Основной вывод работы [46] заключается в том, что средний блок в тройных блоксополимерах имеет более высокий коэффициент набухания, чем гомополимер аналогичного строения. Кроме того, тройной блоксополимер имеет большие размеры, чем эквивалентный двойной блоксополимер. Эти результаты подтверждены в той же работе экспериментальными измерениями вязкости и светорассеяния.

Для анализа микрорасслоения блоксополимеров в растворе применен ряд подходов. Один из них основан на привлечении параметров растворимости блоков сополимера и растворителя [47]. Этот подход в ряде случаев позволяет качественно предсказывать фазовое состояние систем блоксополимер — растворитель в зависимости от химического строения блоков и молекул растворителя. Другой подход основан на теоретическом анализе термодинамики процессов мицеллообразования и фазового разделения блоксополимеров в разбавленных растворах [48].

Совместимость блоков, входящих в состав блоксополимеров, может отличаться от совместимости соответствующих гомополимеров. Это выявляется [49] при термодинамическом исследовании путем, например, определения свободных энергий смещения компонентов. При этом оказывается, что гомополимеры смещаются хуже, чем блоки того же строения в блоксополимере.

Теоретический анализ микрорасслоения системы и его экспериментальная проверка проведены в ряде работ. Теория, предложенная авторами работы [50], получила развитие в работе [51]. Рассматривают системы, в которых преобладающим является полимер, а растворитель содержится лишь в небольшом количестве. Обнаружено, что даже если растворитель является хорошим для обоих блоков, такая достаточно концентрированная система способна к микрофазовому расслоению, аналогичному тому, которое проявляется в расплавах при их охлаждении. Придавая определенную геометрическую форму доменам, состоящим из блоков того или иного компонента, рассчитали свободную энергию Гиббса. Сравнение полученных величин с заданными для статистической смеси компонентов позволило определить температуру расслоения системы и ее зависимость от объемной доли растворителя. Наименьшая температура расслоения системы наблюдается в случае, когда параметр растворимости растворителя равен полусумме параметров растворимости блоков, входящих в сополимер.

Экспериментальная проверка описанной модели осуществлялась путем измерения светопропускания и реологическими методами [52]. Пластифицированные образцы блоксополимера испытывали на светопропускание, а также измеряли частотную зависимость динамической вязкости в широком интервале температур. В качестве растворителя-пластификатора служил дипентан, являющийся растворителем для обоих типов блоков. При температуре расслоения микроблоков резко изменяются все исследуемые характеристики, вследствие чего эта температура может быть надежно измерена. В результате получили хорошее согласие теории с экспериментом, кроме тех случаев, когда температура микрорасслоения была ниже температуры стеклования полистирольных блоков.

Ряд работ посвящен изучению реологических свойств растворов блоксополимеров [53–55]. При применении растворителей, хороших для обоих блоков, реологическое поведение растворов такое же, как и для гомополимеров. Если же использовать селективные растворители, растворимость в которых одного из блоков зависит от температуры, свойства существенно меняются [53].

Аналогичные результаты получены в работе [54], где исследовано реологическое поведение концентрированных растворов блоксополимеров полистирола с полибутадиеном, имеющих структуру четырехлучевой звезды. Показано, что при использовании растворителя, общего для обоих блоков, реологическое поведение растворов не отличается от поведения растворов гомополимеров. При использовании растворителя, селективного для одного из блоков, обобщение реологических данных обычными способами затрудняется.

В дальнейшем эти исследования были продолжены [55] с привлечением других растворителей и методов исследований реологических свойств. Особенности реологического поведения блоксополимеров в растворах можно объяснить, учитывая наличие в растворе макросетки, об-

разованной доменами полистирола, причем эта сетка является неустойчивой и разрушается под действием механического напряжения [56]. При этом большую роль играет межмолекулярное взаимодействие, зависящее от типа применяемого растворителя и его селективности по отношению к блокам.

Выше отмечалось, что характер структуры блоксополимера в растворе зависит от его концентрации. Особенности проявления вязкоупругих свойств этих систем в растворе свидетельствуют о том [57], что при высокой концентрации блоксополимера в растворе имеется непрерывная ламеллярная структура, образованная полистирольными доменами. Ниже некоторой предельной концентрации раствор характеризуется наличием сетки, узлами которой служат полистирольные домены. Лишь при большом разбавлении раствор становится истинно молекулярным.

Имеются также указания на то [58], что блоксополимеры могут при высокой концентрации в растворе находиться в мезоморфном состоянии.

Ряд работ посвящен оценке совместимости блоксополимеров в растворе с гомополимерами, имеющими одинаковое строение с одним из блоков. Так, совместимость блоксополимеров полистирола с полибутадиеном в растворе с гомополимером бутадиена оценена вискозиметрически, причем для сравнения проводили также оценку совместимости полибутадиена со статистическим сополимером [59]. Последний лучше совмещается с полибутадиеном; степень совместимости уменьшается с увеличением молекулярной массы блоксополимера.

Методом осмометрии оценен второй вириальный коэффициент для блоксополимеров полистирола с полибутадиеном и смесей полистирола с полибутадиеном одинакового состава в разных растворителях [60]. Обнаружено различие во вторых вириальных коэффициентах для рассмотренных систем, причем различие сглаживается при повышении температуры и при увеличении доли полистирола в смеси. Структурообразование блоксополимеров в растворе изучено методом поляризованной люминесценции, и показано, что в зависимости от типа растворителя образуются глобулярные, гантелевидные и другие структуры [61].

Следует кратко остановиться на особенностях фракционирования блоксополимеров. Методы фракционирования блоксополимеров с использованием гель-хроматографии, осадительной хроматографии и дробного осаждения рассмотрены в работе [62]. Для анализа композиционной неоднородности блоксополимеров с успехом применяется метод гель-проникающей хроматографии [63]. Исследование молекулярной массы блоксополимеров методом гель-хроматографии представляет определенные трудности в силу их специфического строения, что в свою очередь приводит к сложности подбора растворителей. Анализ этого вопроса проведен в работе [64]. Закономерности хроматографического разделения блоксополимеров на пористых адсорбентах детально изучены в работе [65]. Построенная авторами этой работы теория разделения позволяет подобрать условия, при которых можно осуществлять весьма тонкое разделение блоксополимеров по длинам одного из блоков.

Удобным методом оценки композиционной неоднородности в блоксополимерах является их центрифугирование при градиенте плотности, который создается в системе при использовании двух растворителей с разной плотностью. В результате можно отбирать фракции, в которых процентное содержание полистирола колеблется в очень малых пределах [66].

Регулирование молекулярного строения блоксополимеров (длины блоков и их молекулярно-массового распределения) можно осуществлять путем введения в реакционную среду различных литийорганических соединений [67]. И в этом случае специфика строения блоксополимеров влияет на указанные характеристики — они существенно отличаются от таковых для гомополимеров, полученных в аналогичных условиях.

Заканчивая описание поведения блоксополимеров в растворе, следует отметить, что в последнее время основное внимание уделяется изучению характера межмолекулярного взаимодействия повторяющихся звеньев различных блоков друг с другом, а также с молекулами растворителя. Эти взаимодействия очень важны при оценке фазового состояния блоксополимеров в растворе. В зависимости от характера межмолекулярного взаимодействия, диктующего выбор селективного растворителя или осадителя, можно осуществлять переход от разбавленного раствора к концентрированному, изменять конформации полимерных цепей в растворе и получать мицеллярную структуру с ядром мицелл, построенным из тех или иных блоков.

Другой важный аспект проблемы — исследование реологического поведения растворов блоксополимеров. Этому вопросу в последнее время также уделяется пристальное внимание. По реологическому поведению растворов, которое зависит от их концентрации, судят о структуре блоксополимеров в таких растворах. Общепринято, что в концентрированном растворе образуется макросетка, узлы которой образованы доменами одного из блоков. При концентрировании раствора образуется ламелярная структура, причем в отдельных случаях растворы могут характеризоваться и мезоморфной структурой. Макросетка может быть разрушена как путем разбавления раствора, так и под действием механического напряжения. При этом привлечения концепции механических зацеплений цепей в растворах для объяснения их реологических свойств не требуется.

Таким образом, блоксополимеры являются очень удобными модельными объектами для исследования закономерностей поведения растворов полимеров, поскольку они дают неограниченные возможности для регулирования структуры путем изменения химического строения блоков, их длины и взаимного расположения, концентрации раствора, применения селективных осадителей и растворителей и так далее. При получении твердых образцов из растворов блоксополимеров все эти особенности их предыстории сказываются на структуре и механических свойствах, описанию которых посвящена следующая глава.

III. СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОКСОПОЛИМЕРОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Структура блоксополимеров, в особенности блоксополимеров на основе полистирола и полибутадиена, изучена достаточно детально уже в более ранних работах [68—70]. При изучении структурных изменений с ростом содержания в полимере полибутадиеновой фазы [71] отмечено несколько типов структур, возникающих по мере увеличения доли полибутадиеновой фракции. При малом ее содержании сферические домены полибутадиена оказываются диспергированными в полистирольной матрице; при большем содержании полибутадиен образует цилиндрические домены, которые укладываются в гексагональную упаковку. При дальнейшем увеличении содержания полибутадиена наблюдаются слоистые структуры, когда пластины полибутадиена и полистирола чередуются; затем происходит инверсия фаз и уже полистирольные цилиндрические домены располагаются в полибутадиеновой матрице; наконец, при очень большом содержании полибутадиена (до 80%) домены полистирола приобретают сферическую форму.

Влияние химического строения блоков на структуру двойных блоксополимеров изучено методами малоуглового рентгеновского рассеяния и электронной микроскопии [72]. Толщина слоев в слоевой структуре двойных блоксополимеров растет при замене полистирола на поли- α -метилстирол и поли-2-винилнафталин (при одинаковых молекулярных массах). На параметры слоевой структуры влияет также термодинамическое качество растворителей и концентрация раствора.

Изучена [73] структура блоксополимеров полистирола с полибутадиеном при варьировании содержания винильного компонента в поли-

бутадиеновом блоке от 10 до 60%. Показано, что такое изменение химического строения приводит к уменьшению степени упорядоченности системы на надмолекулярном уровне.

Предложена теория [74], по которой можно рассчитывать размеры сферических доменов блоксополимеров и оценивать величину свободной энергии. Теория проверена путем экспериментального изучения блоксополимера полистирола с полибутадиеном.

Проведен термодинамический анализ системы, построенной из блоксополимера, содержащего цилиндрические домены [75]. Рассчитаны размеры доменов и расстояния между ними в зависимости от состава блоксополимера. В дальнейшем была рассчитана и толщина межфазных слоев [76].

При анализе микрофазового разделения блоксополимеров в твердом состоянии используются различные методы, в том числе рентгеноструктурный анализ [77], просвечивающая электронная микроскопия [78] и другие [79, 80]. Так, характер доменной структуры блоксополимеров полистирола с полибутадиеном определен методом малоуглового рентгеновского рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии [78]. При содержании полистирола меньше 25% пленки, полученные из раствора в бензоле (общий растворитель) и в циклогексане (растворитель полибутадиена), содержат сферические домены полистирола с высокой степенью сегрегирования. Пленки, полученные из раствора в метилэтилкетоне, содержат домены полибутадиена, расположенные в полистирольной матрице.

Формирование структуры блоксополимеров зависит от ширины молекулярно-массового распределения (ММР) цепей в блоках. Если это распределение в каждом из блоков примерно одинаковое (либо узкое, либо широкое), то при одинаковом содержании компонентов фазовая структура примерно одинакова [81]. Если же полистирольные блоки имеют узкое ММР, а полибутадиеновые — широкое, то структура блоксополимера аналогична структуре образца, который характеризуется узким ММР всех компонентов и меньшим содержанием полибутадиена. При обратном соотношении ММР блоков структура также аналогична структуре образца с узким ММР всех компонентов, но с меньшим содержанием полистирола [82]. Структура блоксополимеров, зависящая от ММР блоков, влияет на их свойства. При широком ММР образуется ламелярная структура, при этом прочность при растяжении снижается, а удлинение возрастает. Образцы с узким ММР в большем диапазоне скоростей сдвига обнаруживают ньютоновское течение, чем образцы с широким ММР [82].

Для проявления эффекта упрочнения в блоксополимерах необходимо, чтобы в системе проявилось микрорасслоение. Это микрорасслоение проявляется лишь тогда, когда молекулярная масса блоков достигает определенного критического значения. Например, для блоксополимеров полистирола с полибутадиеном, по данным работы [83], критическая молекулярная масса для полистирольных фрагментов составляет 2500 и для полибутадиеновых фрагментов 6000. При меньших молекулярных массах микрорасслоения не наблюдается и упрочняющего действия за счет жестких блоков нет. Напротив, в смесях полимеров расслоение происходит при гораздо меньшей молекулярной массе; например, в смеси полистирола и полиизопрена расслоение наблюдается при молекулярной массе полистирола, равной 500 [84].

Изменение структуры блоксополимеров полистирола с полибутадиеном в процессе отжига известно уже сравнительно давно [85]. Отжиг при температуре выше точки стеклования жесткого блока приводит к установлению равновесия всего за несколько минут, в то время как для достижения равновесия при температуре ниже точки стеклования жесткого блока требуется многочасовой отжиг, несмотря на высокую эластичность материала в целом. При повышении температуры интенсивность малоуглового рентгеновского рефлекса снижается; при высоких температурах этот рефлекс полностью исчезает, но при охлаждении

целиком восстанавливается [86]. Следовательно, нагревание приводит к постепенному уничтожению фазовой структуры блоксополимера и переходу к гомогенной системе. Однако в процессе нагревания размеры переходных областей остаются примерно постоянными, т. е. происходит как бы перемешивание блоков разной природы. Процесс этот обратим — при охлаждении вновь наступает микрорасслоение.

Таким образом, при высоких температурах может наблюдаться переход от двухфазной структуры к однофазной. Для блоксополимеров полистирола с полибутадиеном такой переход осуществляется в интервале температур 140–150° С [87]. Соответственно меняется реологическое поведение образцов — происходит переход от нелинейного механического поведения к линейному с потерей значительной доли эластичности. Наличие перехода от нелинейного к линейному реологическому поведению при нагревании выше 150°, вызванного разрушением многофазной структуры и образованием однофазной, подтверждено калориметрическим исследованием [88].

Своеобразное строение блоксополимеров и характер агрегации блоков в них позволяет с помощью специальных приемов получать весьма необычную структуру в образцах этих полимеров. Так, если образцы блоксополимеров полистирола с полибутадиеном ориентировать и затем отжечь при сравнительно высокой температуре (например, при 155° в течение 18 ч), то можно наблюдать образование ориентированной макрорешетки. На это указывают данные работы [89], полученные методом электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния, которые свидетельствуют о формировании макрорешетки, образованной полибутадиеновыми цилиндрами в матрице полистирола. Такой характер микрофазового расслоения системы сказывается и на ее свойствах.

Анализ структуры ориентированных блоксополимеров различными методами показал [90], что в таком состоянии блоксополимеры могут обладать структурой мезоморфного типа. При этом жесткие домены могут иметь форму как цилиндров, так и ламелей, причем интересно, что внутри доменов макромолекулы могут быть свернуты в клубки, о чем свидетельствуют измерения двойного лучепреломления и ИК-дихроизма.

В дополнение к проведенным ранее исследованиям ориентации структурных элементов в блоксополимерах методами малоуглового рентгеновского рассеяния, электронной микроскопии и другими изучена [91] деполяризация рассеянного света (на примере блоксополимеров полистирола с полиизопреном). Последний метод позволяет изучать весьма тонкие превращения, происходящие с ориентированными структурными элементами в блоксополимерах.

Перейдем теперь к анализу структуры и механических свойств блоксополимеров. В ранних исследованиях структуры и механических свойств блоксополимеров [92–94] в основном изучалось поведение в условиях одноосного растяжения; обращалось внимание также на гистерезисные явления. Авторы работы [95] исследовали оптико-механические свойства блоксополимеров. Релаксационные процессы в блоксополимерах впервые детально изучены в работе [96]. В работах [95, 96] сделана попытка применить классическую теорию высокоэластичности для интерпретации полученных данных, причем жесткие полистирольные домены рассматривались как частицы наполнителя, включенные в полибутадиеновую матрицу и не оказывающие активного влияния на ход релаксационных процессов. В ряде случаев попытки авторов указанных работ применить классическую теорию высокоэластичности были удачны; однако впоследствии применимость этой теории не подтвердилась.

На механические свойства блоксополимеров оказывает влияние тип растворителя, из которого формуются пленочные образцы для испытаний. Влияние свойств растворителя (оцениваемых параметром растворимости) на ход кривых растяжения и на предельные прочностные и

деформационные свойства изучено в работе [97]. Обнаружено заметное влияние термодинамического качества растворителя по отношению к каждому из блоков на характер кривых растяжения для образцов блоксополимера полистирола с полибутадиеном различного состава. Как было позже показано, качество растворителя при отливке пленок влияет на гистерезис механических свойств [98].

Детально изучено влияние типа растворителя на структуру и механические свойства образцов блоксополимеров полистирола с гидрированным полиизопреном или гидрированным полибутадиеном [99]. При увеличении сродства растворителя к полистирольным фрагментам наблюдается переход от сферической к цилиндрической форме полистирольных доменов, причем для блоксополимеров полистирола с гидрированным полибутадиеном возможна также ламелярная структура. При увеличении степени анизотропии жестких доменов происходит переход от образцов, свойства которых аналогичны свойствам ненаполненного каучука, к материалам, проявляющим вынужденную эластичность.

Процесс разрушения для стирол-диеновых тройных блоксополимеров зависит от условий их получения и от ориентации. Показано [100], что если распространение трещин при растяжении происходит перпендикулярно оси гибких фрагментов, то образец разрушается хрупко; если же трещины распространяются параллельно направлению стержней их гибких фрагментов, то наблюдается пластическое разрушение. Характер поверхности разрушения при этом также меняется.

Блочное строение блоксополимеров по сравнению со статистическим распределением звеньев в обычных сополимерах приводит к изменению не только предельных механических и других рассмотренных свойств, но и сжимаемости. Так, например, при одинаковом составе удельный объем и сжимаемость статистического сополимера стирола с бутадиеном больше, чем блоксополимера полистирола с полибутадиеном [101].

Наличие жестких доменов в блоксополимерах позволяет предложить модель, согласно которой гибкие цепи заключены между соседними парами жестких доменов и которая не деформируется и не набухает [102]. Такая модель позволяет рассчитать модуль упругости, парциальную, молярную свободную энергию набухания, а также зависимость напряжения от деформации. При анализе влияния структуры на механические свойства блоксополимеров следует учитывать, что полидисперсность образцов также влияет на эти свойства.

Фракционирование образцов блоксополимеров полистирола с полибутадиеном и исследование более узких фракций показало [103], что модуль упругости, определенный из графика зависимости напряжения от деформации, оказался несколько выше, чем для нефракционированных образцов.

Широкие возможности, связанные с регулированием свойств тройных блоксополимеров путем изменения химического строения блоков, продемонстрированы в работе [104]. В качестве жестких концевых блоков авторы этой работы использовали полимеры на основе стирола, α -метилстирола, этиленсульфида и др., а в качестве гибких центральных блоков — полимеры на основе изопрена, бутадиена, гексаметилентрисилоксана и др. Оказалось, что в случае блоксополимеров полистирола с полибутадиеном увеличение содержания полистирола вызывает рост прочности, а в случае блоксополимеров полистирола с полиизопреном такой картины не наблюдается. Вообще, для получения образцов с хорошей прочностью молекулярная масса концевых полистирольных блоков должна быть достаточно велика; по данным работы [104], она должна превышать 6000.

Гидрирование образцов блоксополимеров на основе полистирола с полибутадиеном приводит к изменению их механических свойств — повышению модуля упругости и т. д. [105]. Блоксополимеры изменяют свои свойства и при действии радиации, причем своеобразный характер их структуры накладывает отпечаток на характер изменения этих свойств

[106]. Увеличение содержания полибутадиеновых фрагментов в блоксополимере приводит к большему изменению свойств в результате облучения: уменьшается прочность, увеличиваются твердость и жесткость, температуростойкость, изменяется способность к набуханию. Все это связано с тем, что при облучении происходит сшивание полибутадиеновых блоков, которые, следовательно, не играют роль инертных наполнителей, а служат активными узлами сетки.

Здесь еще раз следует отметить, что изменением структуры блоксополимера за счет варьирования типа растворителя при получении пленок можно добиться не менее ощутимого изменения свойств сополимеров, чем при варьировании их химического строения. На характер кривых растяжения влияет не только состав блоксополимера, но и термодинамическое качество растворителя, из которого формируется образец [107, 108]. Регулирование структуры блоксополимеров путем изменения состава растворителей позволяет существенно снизить внутренние напряжения в покрытиях [109].

Что касается адгезионной прочности, то о свойствах поверхностных слоев блоксополимера удобно судить по изменению частоты резонанса кварцевой призмы, на которую нанесен слой полимера. Проведенные эксперименты показывают [110], что с ростом содержания полистирола уменьшается число связей с подложкой и снижается адгезионная прочность.

До сих пор мы рассматривали влияние структуры блоксополимеров на предельные прочностные и деформационные свойства. Перейдем теперь к анализу релаксационных свойств блоксополимеров в статических условиях.

Специфическое строение блоксополимеров делает их удобными объектами для изучения особенностей механических свойств двухфазных систем. Исследовано влияние физического старения на релаксационные свойства блоксополимеров полистирола с полибутадиеном и обнаружена зависимость времени достижения равновесного состояния от продолжительности отжига [111, 112]. На примере блоксополимера полистирола с полибутадиеном показана [113] возможность предсказания поведения полимеров в условиях ползучести по данным их испытаний на релаксацию напряжения. Характерным при этом является отчетливо выраженное нелинейное вязкоупругое поведение.

Наиболее детально релаксационные свойства блоксополимеров полистирола с полибутадиеном изучены в работах [114, 115]. Объектами исследования в этих работах служили образцы, содержащие от 30 до 62% полистирола и существенно изменяющиеся по свойствам. Как отмечено выше, блоксополимеры полистирола с полибутадиеном являются удобными объектами для исследования влияния структуры полимеров на вязкоупругое поведение образца. Структуру этих сополимеров можно сравнительно легко менять при получении пленок из раствора варьированием состава растворяющей среды. Растворяющая среда представляет собой либо смесь растворителя с селективным для одного из блоков осадителем, либо гоморастворитель с различным параметром растворимости. В качестве растворителя был использован [114, 115] бензол, а селективным осадителем для полистирольных блоков был изеооктан. Для подбора состава растворяющей среды была определена кривая нефелометрического титрования (рис. 1). Область, расположенная под кривой, соответствует истинному раствору, выше кривой — дисперсии. Точки на рис. 1 характеризуют состав растворяющей среды при получении пленок из блоксополимеров.

В работах [114, 115] были получены также кривые релаксации напряжения для пленок блоксополимеров, полученных из растворяющей смеси различного состава. Измерения проводились в интервале деформаций от 5 до 600% и интервале температур от -30 до $+80^\circ$. Эксперименты показали, что при добавлении селективного для полистирольных блоков осадителя релаксация напряжения заметно ускоряется, и при этом снижается значение равновесного модуля эластичности, что спра-

ведливо при всех температурах. Независимо от исходной концентрации блоксополимера в смеси растворителя с осадителем, пленки, образованные из истинного раствора, обладают существенно большим равновесным модулем эластичности и временем релаксации по сравнению с пленками, полученными из дисперсии [115]. При этом резкого снижения равновесного модуля и времени релаксации можно достигнуть, если формировать пленки из такой смеси растворителя с осадителем, состав которой находится вблизи кривой фазового расслоения, но отвечает истинному раствору.

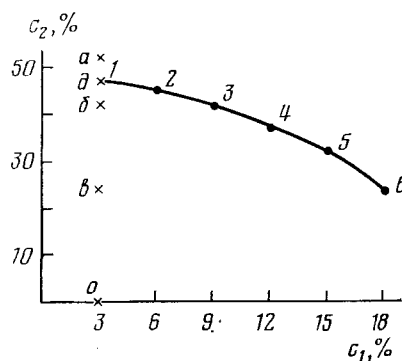


Рис. 1. Кривая нефелометрического титрования растворов блоксополимера полистирола с полибутадиеном в бензоле изооктаном; c_1 — концентрация полимера, c_2 — концентрация изооктана; 1—6 — составы на кривой нефелометрического титрования; крестиками отмечены составы, из которых получали образцы для исследования [115]

На рис. 2 в качестве примера показаны обобщенные релаксационные кривые для пленок, полученных из раствора (точка «0» на рис. 1) и из дисперсии (точка «а» на рис. 1). Обобщенные кривые получали путем сдвига кривых релаксации напряжения вдоль оси $\lg t$. Обобщенные кривые для образцов, полученных из дисперсии, расположены всегда в об-

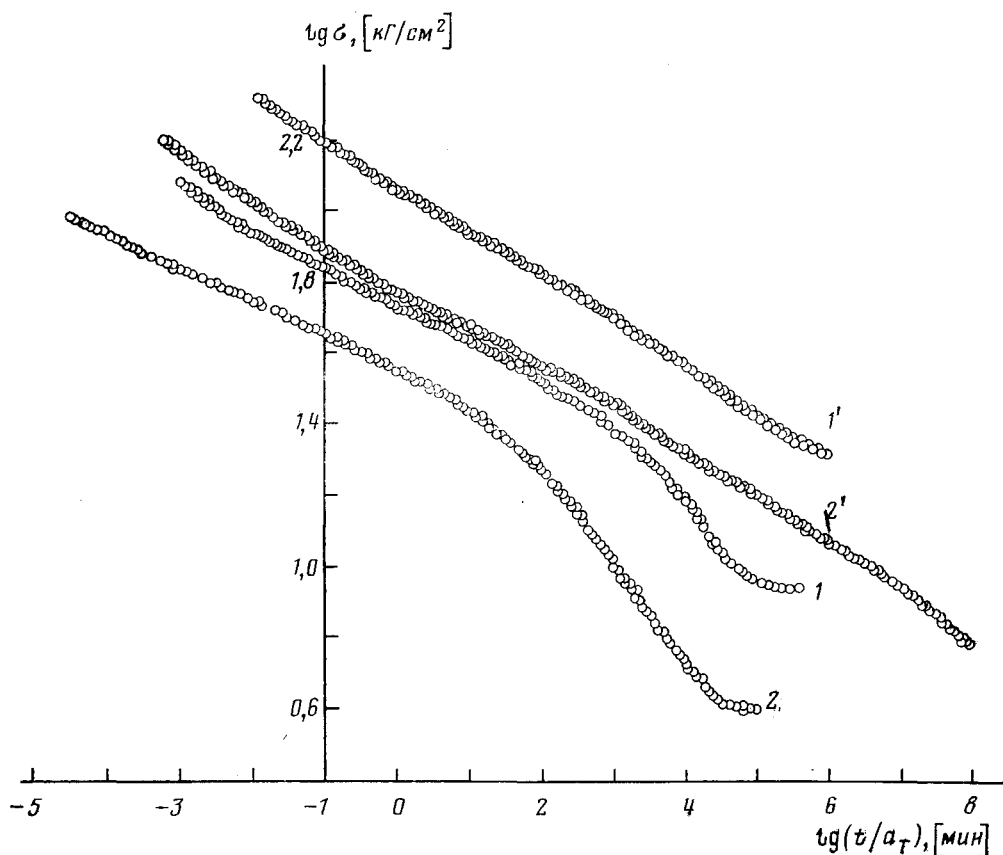


Рис. 2. Обобщенные релаксационные кривые, полученные при деформации 10 (1, 2) и 400% (1', 2'); 1, 1' — образцы, сформованные из раствора; 2, 2' — из дисперсии [115] (a_T — фактор сдвига)

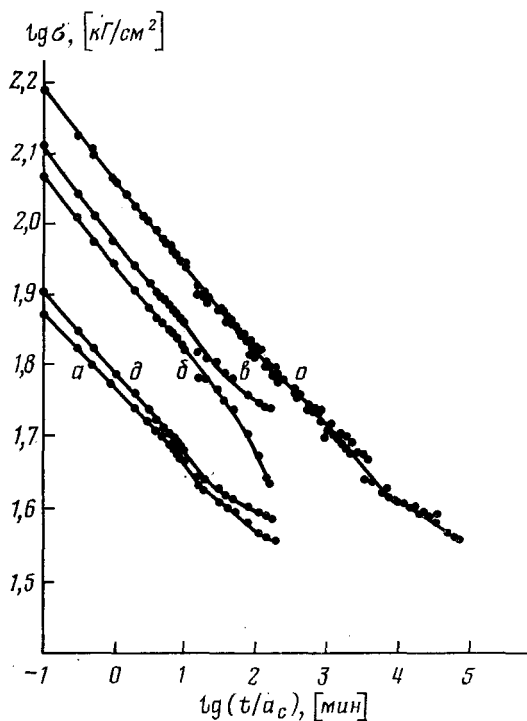


Рис. 3

Рис. 3. Исходные и обобщенная кривые релаксации напряжения пленок, полученных при разной концентрации селективного осадителя, $\varepsilon = 400\%$; обозначения кривых соответствуют точкам на рис. 1 [115]

Рис. 4. Зависимость $\lg a_c$ от $(c - c_0)$ [115]

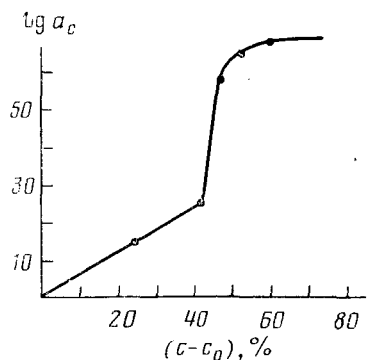


Рис. 4

ласти меньших напряжений, чем для образцов, полученных из раствора. Это можно объяснить тем, что при добавлении селективного осадителя в систему полистирольные блоки скручиваются и, образуя компактную структуру, играют меньшую роль в релаксационных процессах.

Об этом свидетельствуют также релаксационные кривые для образцов, полученных при различном содержании селективного осадителя. Эти кривые путем сдвига вдоль оси $\lg t$ можно обобщить в единую зависимость, показанную на рис. 3. При этом приведение осуществляется не по температуре, а по концентрации селективного осадителя. Зависимость логарифма фактора сдвига $\lg a_c$ от $(c - c_0)$, где c — концентрация селективного осадителя, а c_0 — концентрация приведения, имеет характерный вид (рис. 4), показывающий, что существует узкая область концентрации осадителя, в которой резко ускоряются релаксационные процессы. Эта критическая концентрация осадителя в случае данного блоксополимера (содержащего 62% полистирола) составляет 45%.

Релаксационные свойства блоксополимера можно также регулировать, получая образцы из растворителей с разным параметром растворимости δ . На рис. 5 показаны исходные и обобщенные релаксационные кривые для образцов, полученных из растворителей с разной величиной δ . Повышение δ растворителя до величины, характерной для полистирольных блоков или превышающей ее, приводит к значительному росту релаксирующих и равновесных напряжений. Следовательно, изменяя растворяющую среду, можно существенно регулировать релаксационные свойства блоксополимеров, как снижая, так и увеличивая величину равновесных напряжений, т. е. регулировать степень завершенности релаксационного процесса.

Для обобщения этой закономерности релаксационные кривые, каждая из которых соответствует своему значению δ , были сдвинуты вдоль оси $\lg t$ и совмещены с получением обобщенной кривой (см. рис. 5). Зависимость фактора сдвига $\lg a_\delta$ от $(\delta_0 - \delta)$ показана на рис. 6, где δ_0 — параметр растворимости диоксана. С увеличением параметра растворимости δ величина фактора сдвига снижается.

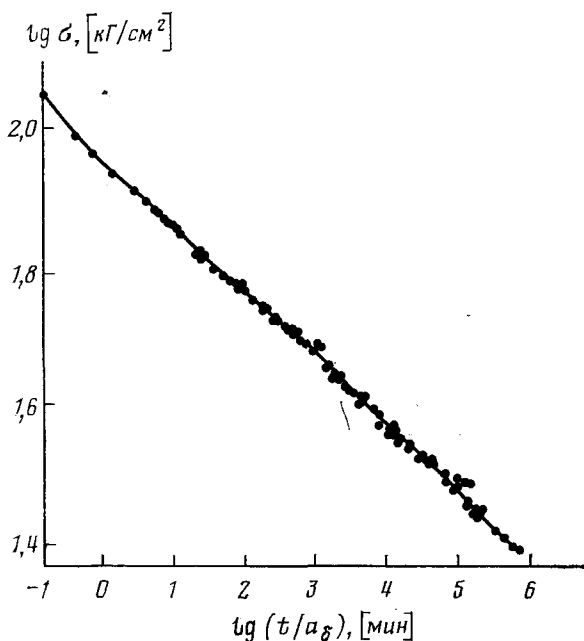


Рис. 5

Рис. 5. Обобщенная кривая релаксации напряжения образцов, сформированных из различных растворителей ($\epsilon = 10\%$) [115]

Рис. 6. Зависимость фактора сдвига $\lg a_g$ от $(\delta - \delta_0)$ [115]

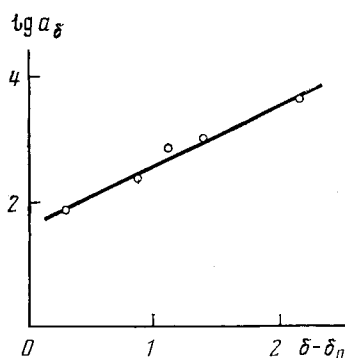


Рис. 6

Таким образом, проведенное в работах [114, 115] исследование механического (релаксационного) поведения блоксополимеров показало широкие возможности регулирования их релаксационных свойств, зависящих от предыстории формования пленочных образцов из раствора. Очевидно, что исследование релаксационных свойств позволяет сделать определенные выводы об активности жестких частиц, образованных полистирольными доменами, которые играют роль усиливающего наполнителя.

Долговечность и ползучесть блоксополимера полистирола с полибутадиеном в условиях одноосного растяжения изучена в ряде работ [116—118]. В процессе ползучести наблюдается как обратимая, так и необратимая деформация, а долговечность описывается соотношением, характерным для резин. При этом энергия активации процессов разрушения, ползучести и вязкого течения одинакова, что приводит к выводу о едином механизме всех трех процессов, связанном с разрушением доменной структуры.

Релаксационные свойства блоксополимеров изучались также и в расплаве. Измерена релаксация напряжения в расплаве блоксополимера полистирола с полибутадиеном после прекращения его деформации [119]. При этом оказалось, что напряжение падает не до нуля (как это характерно для линейных эластомеров на основе гомополимеров), а принимает некоторое конечное значение, тем большее, чем за меньшее время деформирован расплав. Следовательно, признаки сетчатой структуры остаются и в расплаве. В работе [120] при исследовании процесса релаксации напряжения в блоксополимерах при сравнительно высокой температуре также отмечено наличие конечного напряжения. Такую особенность поведения блоксополимеров в условиях релаксации напряжения в расплаве объясняют появлением структуры звездообразной формы после первичного разрушения исходной доменной структуры расплава под действием сдвиговых деформаций [121].

Релаксационные свойства блоксополимеров в условиях динамического механического воздействия изучены более детально. Не останавливаясь подробно на ранних работах, выполненных в этой области, заметим, что помимо упрочняющего действия жестких блоков, для многих

блоксополимеров характерно наличие двух максимумов на температурной зависимости тангенса угла механических потерь [122—125]. Наблюдается также изменение характера температурной зависимости фактора сдвига при привлечении к анализу экспериментальных данных принципа температурно-временной суперпозиции [126, 127]. Отклонение от обычной зависимости, описываемой уравнением Вильямса — Лэндела — Ферри, наблюдается в области температур выше температуры стеклования полистирольной фазы блоксополимера полистирола с полибутадиеном.

Так же, как и для параметров статических механических свойств, большое влияние на результаты динамических и механических испытаний оказывает тип растворителя, из раствора в котором получены образцы. Так, изучена зависимость динамических механических свойств пленок из тройного блоксополимера полистирола, полиэтилена и полибутена в зависимости от параметра растворимости растворителя, из которого отливали пленки [128]. Вследствие лучшего диспергирования полистирольных доменов и возможности их контактирования друг с другом, при использовании хорошего растворителя модуль накопления системы существенно возрастает. При использовании плохого растворителя полистирольные блоки являются обособленными и не контактируют друг с другом; в результате происходит быстрая релаксация напряжения и модуль накопления уменьшается.

Строение блоксополимеров и способность их фрагментов к агрегации приводит к своеобразному влиянию скорости (частоты) механического воздействия и температуры, а также величины самого механического напряжения на динамические механические свойства образцов. Так, в области низких скоростей сдвига блоксополимеры полистирола с полибутадиеном ведут себя как дисперсные системы с проявлением отчетливо выраженной тиксотропии [129]. При высоких скоростях сдвига вязкоупругое поведение этих систем определяется в основном полибутадиеновой матрицей. Аналогичное поведение наблюдается при высоких напряжениях сдвига. По характеру вязкоупругих свойств блоксополимеры полистирола с полибутадиеном при низких температурах ведут себя подобно резинам. При высоких температурах, превышающих температуру стеклования полистирольных фрагментов, при деформациях малой амплитуды все же наблюдается небольшая текучесть, несмотря на то, что агрегация полистирольных блоков в значительной степени сохраняется, как это было отмечено выше.

Аналогичное исследование, но другим методом проведено в работе [130]. Объектом исследования служили блоксополимеры полистирола с полибутадиеном, причем молекулярная масса полистирольных блоков существенно ниже полибутадиеновых фрагментов. Определение динамического модуля сдвига и динамической вязкости в широком интервале температур показало, что принцип температурно-временной суперпозиции выполняется для этих систем, причем на температурной зависимости динамической вязкости наблюдается резкое ее уменьшение при 142° (в области низких частот). При высоких частотах такой картины не наблюдается. Эти данные позволили авторам [130] заключить, что для блоксополимеров существует некоторая критическая температура, при которой наступает частичное разрушение доменов, образованных жесткими блоками, и материал становится более гомогенным.

К настоящему времени проведены детальные исследования динамических механических свойств тройных блоксополимеров вида АВА различного химического строения [131]. В качестве концевых блоков использовали полистирол, а в качестве центрального блока — полибутадиен, полиизопрен, полидиметилсилоксан и др. Основные исследования проводили при температурах, лежащих выше температуры стеклования обоих блоков. Отличие механического поведения блоксополимеров от поведения гомополимеров проявляется прежде всего в более высоких значениях динамической вязкости, что связано с агрегацией полистирольных доменов. Эта агрегация проявляется даже при температурах, превышающих температуру стеклования полистирола. В меньшей степени

агрегация выражена для блоксополимера, содержащего в качестве центрального блока полиизопрен. При анализе динамического механического поведения этих систем обнаружено, что большую роль играют различия в параметре растворимости для центрального блока и концевых блоков.

Проведен [132] детальный анализ динамического механического поведения блоксополимеров полистирола с полибутadiеном, гидрированным полибутadiеном, полиизопреном, гидрированным полиизопреном и полидиметилсилоксаном. Исследовали двойные и тройные блоксополимеры. Основная цель работы [132] заключалась в выявлении влияния молекулярно-массового распределения блоксополимеров на релаксационные переходы. Наблюдались два релаксационных перехода, отвечающих расстекловыванию обеих фаз, причем температуры этих переходов зависят от характера молекулярно-массового распределения. Высокотемпературный переход проходит при более низкой температуре, чем для гомополистирола.

Релаксационные свойства блоксополимеров изучены не только динамическим механическим методом, но и рядом других физических методов — диэлектрическим, ИК-спектроскопическим и т. д. В настоящее время при исследовании диэлектрических свойств полимеров большое внимание уделяется влиянию процессов, происходящих по границам структурных образований. В этом отношении блоксополимеры, представляющие собой микрогетерогенные системы, являются удобными объектами исследования. Проведенное экспериментальное и теоретическое исследование диэлектрической релаксации показало [133], что в области низких частот теория хорошо описывает эксперимент, причем при расчете диэлектрических показателей необходимо учитывать как объемное содержание компонентов, так и характер надмолекулярной структуры.

Переходы, проявляющиеся в результате молекулярной подвижности в межфазных областях, зарегистрированы и методом аннигиляции позитронов [134].

Переходы в блоксополимерах и их растворах надежно регистрируются ультразвуковым методом, по характеру поглощения и скорости ультразвука [135]. В исходных блоксополимерах наблюдали два перехода, соответствующие расстекловыванию полибутadiеновой и полистирольной фаз. То же наблюдается и в набухших образцах, но естественно, что там переходы сдвинуты в сторону более низких температур. В растворах наблюдается увеличение высокочастотного затухания, которое объясняется наличием мицеллярных образований. Исследование акустических свойств блоксополимеров полистирола с полибутadiеном показало [135], что в зависимости от содержания полистирольного компонента, а также от способа приготовления образцов температура стеклования, связанная с полибутadiеновой фазой, изменяется. Особенно заметное повышение температуры стеклования характерно для образцов, полученных экструзией.

Релаксационные свойства блоксополимеров изучены также методом термостимулированных токов и термолюминесценции [137].

Вообще, каждый из компонентов блоксополимера может оказывать влияние на температуру стеклования другого компонента, которое зависит и от длины блока. Такой анализ проведен в работе [138], в которой изучалось влияние длины полистирольного блока на температуру стеклования полистирольной компоненты. Вторыми компонентами блоксополимеров были блоки полиизопрена или полидиметилсилоксана, которые обладают разной совместимостью с полистиролом. Несмотря на это, снижение температуры стеклования при уменьшении длины полистирольного блока было примерно одинаковым. Это свидетельствует о том, что изменение температуры стеклования не всегда определяется степенью совместимости, а может зависеть и от других причин, например, от внутренних напряжений.

Релаксационные свойства блоксополимеров, как отмечалось выше, были изучены и методом ИК-спектроскопии [139]. Микрогетерогенная

структура блоксополимеров приводит к тому, что с ростом температуры наблюдается немонокотное уменьшение оптической плотности.

Проведен детальный анализ релаксационных переходов в блоксополимерах полистирола с полибутадиеном дилатометрическим методом [140]. Характер переходов зависит не только от молекулярной массы и состава блоксополимеров, но и от термической предыстории образца. Так, для образцов, содержащих 44 масс. % полистирола, обнаружены переходы при температурах, равных $0,87T_{ст}$ и $(0,92—0,95)T_{ст}$. Прогрев образцов при 40° приводит к исчезновению этих переходов, а отжиг при 55° приводит к появлению перехода при $T=0,90T_{ст}$. Все эти особенности авторы [140] связывают с упорядочением межфазных областей при отжиге.

Интересно сопоставить дилатометрические характеристики блоксополимеров и механических смесей гомополимеров того же состава [141]. В то время, как при температуре ниже температуры стеклования полистирола обнаружен ряд переходов, для смесей полистирола с полибутадиеном никаких особенностей релаксационных процессов не обнаруживается.

Ряд работ посвящен анализу реологического поведения блоксополимеров, что важно для оптимизации процессов переработки. Особенности реологического поведения блоксополимеров связывают [142] с образованием устойчивой физической сетки и возможностью перехода в высокоэластическое состояние при высоких скоростях сдвига (естественно, что речь идет о расплаве блоксополимера при высоких температурах). В процессе переработки блоксополимеры типа СКС характеризуются лишь небольшим разбуханием струи и малой усадкой.

Проведено сравнение реологических свойств тройных блоксополимера полистирола с полибутадиеном и полибутадиенового каучука [143]. Основной результат работы заключается в том, что для блоксополимера зависимость логарифма вязкости от обратной температуры не является линейной и не описывается обычными соотношениями, применяемыми для гомополимеров.

Для описания реологического поведения тройных блоксополимеров предложена модель [144], согласно которой основную роль в формировании реологических свойств играет межфазный слой между матрицей и распределенными в ней доменами. Соответственно вводятся три коэффициента сегментального трения, что позволяет описать влияние структуры на неньютоновское течение, инверсию фаз и т. д.

Изучено реологическое поведение при деформировании блоксополимеров полистирола с полибутадиеном в предстационарной области [145]. Для таких систем характерна аномальная зависимость предела сдвиговой прочности от скорости сдвига; при этом большую роль играют ориентационные эффекты.

В настоящее время большое внимание уделяется конструированию таких микро- и макронеоднородных систем, которые не обладали бы хрупкостью, присущей гомополимерам, образующим жесткие домены в блоксополимерах. Наибольшее количество работ в этом направлении посвящено полистиролу и его блоксополимерам с гибкими фрагментами макромолекул. В обзоре [146], посвященном этому вопросу, помимо традиционных методов получения блоксополимеров и их смесей с гомополимерами проанализированы весьма оригинальные разработки, например, полимеризация мономера, из которого построен один из блоков, в растворе готового блоксополимера. Следовательно, речь идет об образовании композиционных материалов, которые могут быть получены разными способами.

Как было отмечено выше, в случае блоксополимеров открываются большие возможности для регулирования свойств получаемых на их основе материалов. Еще большие возможности для регулирования структуры и свойств таких материалов возникают при смешении блоксополимеров с гомополимерами различного строения. Если в случае блоксополимеров происходит микрофазовое расслоение системы с инверсией фаз,

то для смеси блоксополимера с гомополимерами того же строения, что и фрагменты блоксополимера, наблюдается как микро-, так и макрорасслоение [147]. Характер расслоения зависит главным образом от различия в молекулярных массах гомополимера и соответствующих блоков, а также, естественно, от составов компонентов смеси. Если молекулярная масса гомополимера приблизительно совпадает или меньше молекулярной массы соответствующего блока, то наблюдается растворение гомополимера в блоках сополимера. В противном случае имеет место макрорасслоение и гомополимер образует отдельную фазу, а соответствующие блоки сополимера располагаются на границе этой фазы. В первом случае (микрогетерогенность) удельная ударная вязкость остается низкой. Наилучший результат был достигнут [147] для микрогетерогенной системы, когда частицы сополимера оказываются диспергированными в полистирольной матрице.

Как было отмечено выше, большое внимание уделяется в настоящее время смесям блоксополимеров с гомополимерами, построенными аналогично соответствующим блокам. Свойства таких смесей во многом зависят от микродоменной структуры блоксополимеров и от механизма их деформации [148]. Один из возможных механизмов заключается в образовании при растяжении микротрещин в жестких доменах блоксополимера (например, в полистирольных), на что расходуется большая энергия. Другой механизм заключается в образовании макрошейки в жестком компоненте блоксополимера; такой механизм проявляется в образцах с мицелярной структурой. Удачное сочетание блоксополимера с гомополимером позволяет придать системе противоударные и другие полезные свойства. Так, реологическое поведение смесей полистирола с тройным блоксополимером полистирола с полибутадиеном при сдвиге характерно для смесей несовместимых полимеров, причем введение небольшого количества блоксополимера в полистирол приводит к повышению вязкости и упругости расплава [149].

Проведено сопоставление структуры и динамических механических свойств смесей, состоящих из обычного блоксополимера полистирола с полибутадиеном типа СБС и разветвленного блоксополимера [150]. Смесей готовили таким образом, чтобы содержание полистирола, равное 75%, оставалось постоянным, а длины блоков менялись. Регулированием структуры образцов в процессе их переработки можно добиться изменения не только механических свойств и их анизотропии, но и изменять температуру стеклования каучуковой компоненты, окруженной полистирольной матрицей. Вообще приготовление смесей из блоксополимеров открывает очень широкие возможности для регулирования структуры; получены образцы, включающие элементы структуры от шаровидных до стержневидных.

Макрогетерогенные композиции на основе блоксополимеров полистирола с полибутадиеном типа СБС, содержащие определенные количества полистирола в качестве наполнителя, могут перерабатываться методом литья под давлением [151]. Оптические и микроскопические исследования показали, что введение полистирола приводит к фазовому расслоению системы. Что касается приготовления композиционных материалов на основе блоксополимеров, то его удобно осуществлять на вальцах или в смесителе типа Бенбери. Изучены превращения в композициях на основе термоэластопластов и полистирола, регистрируемые термомеханическим методом и методом гидростатического взвешивания [152].

В ряде случаев тройные блоксополимеры смешивают для регулирования физико-механических свойств с двойными блоксополимерами [153].

Композиционные материалы можно также получать путем наполнения блоксополимеров различными наполнителями, например, техническим углеродом. Показано, что эффективная плотность узлов пространственной сетки в блоксополимерах полистирола с полибутадиеном увеличивается с ростом концентрации технического углерода, вводимого в

блоксополимер [154]. Увеличение степени дисперсности наполнителя приводит к аналогичному эффекту.

На основе блоксополимеров получены вулканизаты с помощью сшивки гексахлор-*n*-ксилолом в присутствии окислов металлов [155]. Наличие этих окислов приводит к возникновению в системе координационных и адсорбционных связей, которые способствуют повышению прочности вулканизатов. В этой же работе [155] изучены релаксационные свойства вулканизатов, которые можно регулировать за счет изменения характера этих связей.

В заключение рассмотрим работы, посвященные анализу структурных превращений, претерпеваемых блоксополимерами в процессе их деформации. Такой анализ проведен как прямыми структурными методами, так и с привлечением термодинамического подхода.

Детальное исследование структурных превращений, происходящих при деформировании образцов блоксополимеров полистирола с полибутадиеном, проведено в работе [156]. При первом цикле растяжения зависимость напряжения от деформации имеет вид, характерный для стеклообразных полимеров (содержание полистирола составляло 48%). При повторном растяжении зависимость напряжения от деформации имеет вид, характерный для эластомеров. Причина этого заключается в том, что при первичном растяжении наблюдается разрушение исходной ламелярной структуры на мелкие частицы, и в результате образец представляет собой полибутадиеновую матрицу, в которой эти частицы диспергированы. После отдыха образца восстанавливается его исходная структура, причем прогрев при температуре 59° (которая ниже температуры стеклования полистирола) приводит к практически полному восстановлению исходной структуры. Полагают [156], что это свидетельствует о существовании значительного межфазного слоя, в котором имеются блоки и полистирола, и полибутадиена; это приводит к снижению температуры стеклования полистирола. Однако отсутствие данных динамических механических измерений не позволяет считать доказанным высказанное авторами работы [156] предположение.

Методами электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния исследованы структурные превращения, сопровождающие процесс перехода из «твердого» в каучукоподобное состояние при механическом растяжении блоксополимеров полистирола с полибутадиеном и их смесей с полистиролом [157—159]. Полученные результаты аналогичны описанным выше, а именно: на начальной стадии растяжения наблюдается регулярная деформация ламелей (до 5%), далее ламели претерпевают последовательно сдвиг, излом, переориентацию и разрушение; на последних стадиях разрушения возникает структура, в которой полистирольные домены достаточно равномерно распределены в полибутадиеновой матрице.

Аналогичный результат получен при изучении деформируемости блоксополимеров полистирола с полибутадиеном, содержащих различное количество полистирола [160]. При этом полибутадиеновые блоки содержали фрагменты *цис*- и *транс*-структуры. Наблюдалось также разрушение доменной структуры блоксополимера и ее диспергирование в полибутадиеновой матрице; отжиг приводил к восстановлению исходной структуры и свойств.

Особенно отчетливо разрушение цилиндрической доменной структуры, образованной полистирольными блоками, наблюдается при растяжении блоксополимеров в направлении вдоль оси цилиндров [161]. При реологических исследованиях выявлена та же картина [161]. При действии небольшого механического напряжения доменная структура блоксополимеров сохраняется, но выше некоторого критического напряжения гигантские узлы, образованные доменами, разрушаются. Это приводит к излому на графике зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига. После того, как доменная структура разрушена, вязкостные свойства блоксополимеров характеризуются обычными кривыми тече-

ния, а температурная зависимость вязкости описывается уравнением Вильямса — Лэндела — Ферри.

При одновременном действии динамических деформаций малой амплитуды и большой статической деформации наблюдают пик механических потерь, появляющийся тогда, когда при статическом деформировании разрушена исходная структура блоксополимера [163]. При этом интенсивность пика растет со временем, так как процесс разрушения исходной структуры протекает все глубже. Наряду с разрушением исходной структуры блоксополимера происходит возникновение ориентированных структур в результате развития больших высокоэластических деформаций в полибутадиеновой матрице [164].

Деформационное поведение блоксополимеров полистирола с полибутадиеном типа СБС изучено в работе [165] с учетом анизотропии структуры материала. Исследовали образцы, имеющие структуру типа «монокристалла»: в этом материале цилиндры, состоящие из полистирольных доменов, были упакованы параллельно в полибутадиеновой матрице. Это приводит к разному характеру деформационного поведения при растяжении образцов в направлениях вдоль и поперек осей цилиндров. При растяжении перпендикулярно осям цилиндров последние, будучи упакованы в гексагональную структуру, деформируются афинно, как и весь образец. Эта деформация является обратимой, но когда ее величина превышает 10%, появляется отчетливо выраженная необратимость, которую связывают с возникновением и развитием трещин в образце. При параллельной деформации предел текучести достигается уже при малых удлинениях, причем отчетливо проявляется эффект Маллинза — Патрикеева. После некоторой выдержки, особенно при отжиге, образец становится более упругим, что объясняется диспергированием цилиндров при первичном растяжении и их восстановлением после отдыха. Таким образом, система обнаруживает тиксотропные свойства.

Изучены структурные изменения, происходящие при деформации изотропных и ориентированных полимеров [166]. В ориентированных образцах, имеющих исходную структуру типа монокристалла, деформирование в направлении перпендикулярно осям цилиндров сначала искажает кристаллическую ячейку, а затем приводит к излому кристалла по наиболее слабым местам. Кристаллы, принявшие форму плоского зигзага, при дальнейшем растяжении деформируются в местах изгиба. Если же растяжение происходит параллельно направлению осей цилиндров, последние разрушаются на осколки длиной ~ 1000 Å. При этом в области малых удлинений ориентация элементов исходной структуры (например, цилиндров) еще сохраняется, так как удлинение осуществляется за счет деформации высокоэластической матрицы [167].

Проведено детальное исследование термодинамики процессов деформирования и разрушения блоксополимеров полистирола с полибутадиеном для систем, содержащих 40—50% полистирольной фазы, и изучены особенности тиксотропных процессов в твердой фазе, скорость которых существенно зависит от температуры [168—171]. Анализ полного энергетического баланса процессов размягчения, проведенный с помощью прецизионной калориметрии, показал, что размягчение образцов при деформировании связано с разрушением полистирольной фазы, особенно на начальной стадии процесса; этот процесс сопровождается увеличением внутренней энергии образца. В процессе тиксотропного восстановления запасенная энергия рассеивается, а сам процесс восстановления, как отмечено выше, существенно зависит от температуры. Если при комнатной температуре этот процесс происходит за 5—10 суток, то при 100° он происходит за несколько секунд.

Методом деформационной калориметрии показано, что в области больших деформаций рост напряжения связан с восприятием нагрузки полистирольными доменами и их деформированием, а не с ограниченной растяжимостью полибутадиеновых цепей. Вообще морфология полистирольной фазы играет большую роль в деформационном поведении блоксополимеров полистирола с полибутадиеном.

Изучено также с термодинамических позиций изменение ламелярной структуры при растяжении блоксополимеров полистирола с полибутадиеном и ее восстановление после отжига [172]. Для теоретической оценки термодинамических свойств блоксополимеров ввели приближение [173], согласно которому пространство между доменами по ширине гораздо меньше самих доменов. Это позволило свести расчет величины свободной энергии к сумме следующих составляющих: энергии поверхностного натяжения, энергии, связанной с топологией блоков на границе раздела, и изменению энтропии. В данном случае происходит уменьшение энтропии, так как образцы должны иметь равномерную плотность по объему. Вычисление свободной энергии такой системы и ее минимизация позволили теоретически оценить периодичность в расположении доменов.

Влияние структуры на ряд свойств (твердость, прочность, термомеханические характеристики) изучали на примере звездообразных блоксополимеров полистирола с полибутадиеном [174]. Основное внимание было уделено сопоставлению свойств исходных и деформированных образцов. Как и в других исследованиях, в [174] обнаружено, что при первичном испытании звездообразных блоксополимеров наблюдается явление вынужденной эластичности, выраженное более ярко, чем для линейных термоэластопластов; на 20% выше твердость по Шору. При вторичной деформации полимер становится более эластичным, однако отжиг приводит к восстановлению его исходной структуры и свойств. Основную причину наблюдаемых явлений авторы [174] видят в образовании межфазного переходного слоя в виде полистирольных мостиков, которые и разрушаются при первом цикле деформирования.

Изучены [175] свойства блоксополимеров в области сравнительно низких температур и особенно подробно рассмотрены их структурные превращения.

Таким образом, основные тенденции в области исследования структуры и свойств блоксополимеров в твердом состоянии — это использование самых современных физических методов исследования их структуры (рентгеноструктурный анализ в малых углах, просвечивающая электронная микроскопия, термодинамический анализ, метод аннигиляции позитронов, ультразвуковой метод и т. д.), а также широкие реологические исследования при значительном варьировании температуры, напряжений и скоростей деформации. Следует отметить особо две серии работ в последнем направлении. Одна из них [116—118] посвящена исследованию реологического поведения блоксополимеров в условиях одноосного растяжения. Работы этой серии позволяют выявить единство механизма процессов разрушения, ползучести и вязкого течения блоксополимеров, который заключается в разрушении исходной доменной структуры. Другая серия работ посвящена исследованию механического поведения методом деформационной калориметрии, с помощью которого было продемонстрировано существенное влияние доменов, образованных жесткими блоками, на характер кривой растяжения.

Рассматривая термодинамические подходы к анализу структуры блоксополимеров, следует остановиться на проблеме определения параметров эффективной сетки с помощью соотношения классической теории высокоэластичности. Как известно, для определения величин межузлового фрагмента M_c сетки необходимо знать значение равновесного модуля эластичности E_∞ . В более ранних работах, проведенных в этом направлении, было найдено, что величина M_c в ряде случаев совпадает с молекулярной массой гибких (например, полибутадиеновых) блоков. Возникает вопрос о том, как правильно определить величину равновесного модуля эластичностью в случае блоксополимеров. Известно, что для сеток с химическими узлами величина равновесного напряжения (модуля эластичности) определяется по кривой релаксации напряжения, причем процесс релаксации не только должен быть закончен в данных температурных условиях (при заданной деформации), но напряжение должно принимать равновесное значение после повышения температуры и возвращения ее к исходной величине. В случае блоксополимеров, узлами

сетки в которых служат домены, образованные из жестких блоков, повышение температуры может привести к размягчению самих узлов и существенному изменению релаксирующего напряжения. Вопрос о корректном определении равновесного напряжения в блоксополимерах остается в настоящее время открытым, хотя экспериментальные факты убедительно свидетельствуют [114, 115] о существенном влиянии жестких доменов на реологические свойства и показывают, что эти домены не играют роль инертного наполнителя, а активно участвуют в формировании комплекса релаксационных свойств блоксополимеров, проявляющихся в том числе и при исследовании их методом набухания.

IV. ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ НАБУХАНИЯ

В случае блоксополимеров метод набухания (или сорбции) применялся для оценки структуры в двух направлениях. С одной стороны, с помощью этого метода определяли эффективную длину гибких (в частности, полибутадиеновых) блоков в системе, а с другой — изучали структурные превращения, происходящие при самом набухании, и влияние способа получения и предыстории образцов на сорбционные характеристики.

Для анализа структуры блоксополимеров сорбционным методом важно учитывать ряд методических важных особенностей [176]. Первая из них заключается в том, что значение коэффициента диффузии D , определенное по сорбции и десорбции, зависит от толщины образца. Например, величина D возрастает от 10^{-3} до $30 \cdot 10^{-8}$ см²/с при увеличении толщины пленки блоксополимера полистирола с полибутадиеном от 50 до 300 мкм [176]. Вторая особенность проявляется в зависимости D от типа подложки, применяемой при получении пленки. Наконец, отжиг образца также влияет на величину D в сторону ее увеличения.

Попытки определить длину эластичного блока с помощью данных по набуханию предпринимались неоднократно. Сущность этих работ сводилась к тому, что набухание проводили в таком растворителе, который является селективным по отношению к эластичным блокам. В некоторых случаях наблюдали хорошее совпадение расчетной и экспериментальной длины эластичного блока (например, полибутадиена) [177, 178], в других — было большое расхождение [179—181].

Для сополимеров стирола с бутадиеном сорбционными измерениями определяли параметры взаимодействия Флори — Хаггинса для сополимеров различного состава [182]. При таких определениях следует учитывать, что сегментальная подвижность полибутадиеновых блоков в блоксополимерах ограничена по сравнению с подвижностью цепей в исходном полибутадиене [183]. Это вполне объяснимо, так как наличие полистирольных доменов, непроницаемых для паров растворителя, препятствует процессу переноса.

Изменение структуры тройных блоксополимеров в процессе набухания и десорбции, а также восстановление исходной структуры при отжиге изучено методом малоуглового светорассеяния [184]. Ориентированные определенным образом под разными углами стержни из полистирольных блоков не изменяют своей ориентации при набухании в изооктане, но после испарения растворителя картина меняется. Все это характерно для блоксополимеров полистирола с полибутадиеном, но не наблюдается в случае аналогичных сополимеров полистирола с полиизопреном.

Проведено исследование влияния типа растворителя, из раствора в котором получали образцы блоксополимера, на процесс сорбции и десорбции *n*-аминоазобензола. Возникающая при изменении типа растворителя различная структура блоксополимера (в том числе, инверсия фаз) влияет на величину коэффициента диффузии и на температурную зависимость скорости десорбции. Связывая резкое увеличение скорости десорбции при повышении температуры с расстекловыванием полистирольной фазы, авторы работы [185] отмечают различие в температурах

стеклования полистирола в зависимости от типа растворителя, из которого получена пленка.

Свойства пленок из блоксополимеров полистирола с полибутадиеном зависят и от того, на какой подложке получают образцы для испытаний. Эта зависимость проявляется в опытах по сорбции паров циклогексана в образцы в виде пленок, нанесенные на стекло, тефлон или ртуть. Скорость приближения к равновесной степени сорбции зависит от типа подложки. При получении пленок на твердых подложках в них возникают внутренние напряжения, которые, как полагают [186], влияют на плотность упаковки макромолекул, а следовательно, на коэффициент диффузии. По этому поводу следует заметить, что и само механическое напряжение должно влиять на коэффициент диффузии, поскольку оно влияет на время релаксации (см. ниже).

В другой работе тех же авторов [187] влияние структуры блоксополимеров полистирола с полибутадиеном на характер сорбционных кривых и на величину D изучено на примере образца, содержащего 25% полистирола. В качестве сорбата использовали изеооктан. Структуру образцов изменяли, варьируя тип подложки (стекло, ртуть и тефлон), на которой получали пленку; меняли также толщину пленки. Оказалось, что коэффициент диффузии зависит от размеров доменов полистирола в блоксополимере и от их количества. Следовательно, сорбционные эксперименты могут служить способом анализа структурных превращений в блоксополимерах.

В связи с этим был детально рассмотрен релаксационный механизм набухания полимеров, который определяет кинетику процесса [188]. Учтено, что процесс диффузии низкомолекулярных жидкостей или паров этих жидкостей в полимеры определяется не только проникновением молекул сорбата в поры полимера, но во многом связан с конформационными перестройками макромолекул, т. е. с релаксационными явлениями, сопровождающими процесс диффузии. При этом вырождаются большие времена релаксации. Идея о том, что процесс набухания полимеров связан с перестройкой конформационного набора макромолекул и с вырождением больших времен релаксации системы, была впервые высказана в работе [189]. Проведенные расчеты и эксперименты подтвердили это предположение [188].

В основу работы [188] положено математическое описание модели процесса, согласно которой вязкоупругая среда полимера дает определенный отклик на воздействие молекул сорбата. С этой целью предложена модель вязкоупругого тела, состоящая из двух параллельно соединенных элементов Александрова — Лазуркина, и для этой модели проведен расчет процесса релаксации напряжения и ползучести.

Далее, авторы [188] ввели понятие о коэффициенте диффузии, который меняется во времени, и получили решение дифференциального уравнения второго закона Фика: при этом конкретный вид выражения для коэффициента диффузии найден из системы уравнений Эйнштейна для броуновского движения, в которую входит скорость движения диффундирующей частицы. Определив эту скорость на основе предложенной модели, авторы [188] нашли временную зависимость коэффициента диффузии и с ее помощью определили зависимость массы диффундирующего вещества от времени, которая описывается следующим выражением:

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = A_1(1 - e^{-t/\theta_2^*}) + A_2(1 - e^{-t/\theta_4^*})$$

где θ_2^* , θ_4^* — характерные времена релаксации; A_1 и A_2 — константы, связанные с параметрами модели; $M(t)$ и $M(\infty)$ — текущая и равновесная массы диффундирующего вещества соответственно. Экспериментальные данные [188] для блоксополимера полистирола с полибутадиеном достаточно хорошо описываются этим соотношением с привлечением двух времен запаздывания. Расчетные значения $M(t)$ хорошо укладываются на экспериментальные кинетические кривые сорбции (рис. 7).

Проанализировано [188] также такое явление, как образование максимумов и минимумов на кинетических кривых сорбции. Анализ показал, что эти колебания массы могут быть обусловлены стоячими волнами, которые возникают в цилиндрической полости весов Мак-Бена при очередном заполнении ее парами, причем эти волны носят не упругий, а диффузный характер.

В работе [188] проведены также и другие измерения кинетики сорбции паров различных жидкостей блоксополимерами полистирола с полибутадиеном. Показано, что полученные уравнения хорошо описывают кинетику процесса, а времена запаздывания, определенные из сорбционных данных, с достаточной точностью совпадают с временами релаксации, определенными из независимых экспериментов по релаксации напряжения.

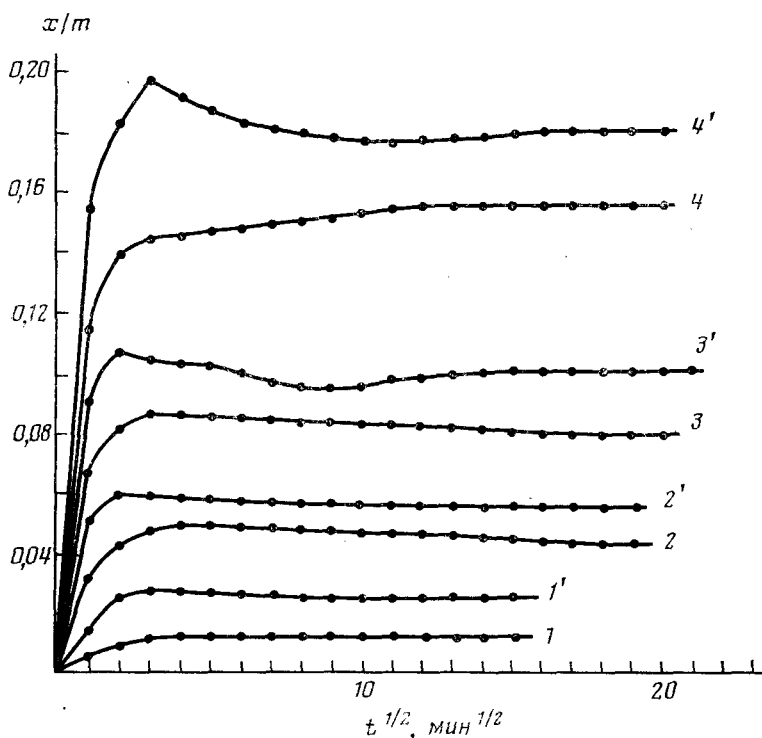


Рис. 7. Кинетические кривые сорбции паров изооктана для образца блоксополимера полистирола с полибутадиеном, содержащего 30% полистирольных блоков. Отношение p/p_s равно: 0,2 (1, 1'); 0,4 (2, 2'); 0,6 (3, 3'); 0,8 (4, 4'). Индексы без штрихов и со штрихами отвечают образцам, полученным из раствора и дисперсии соответственно [188] (x/m — увеличение веса образца в процессе сорбции, p/p_s — относительное давление паров растворителя)

Релаксационные эксперименты, проведенные [188] в среде сорбата, подтвердили положение о том, что проникновение его в полимер вызывает вырождение больших времен релаксации. Все эти данные свидетельствуют о том, что релаксационный механизм набухания полимеров во многом является определяющим в процессе сорбции.

В дальнейшем был проведен статистический анализ поведения блоксополимеров при набухании, учитывающий характер конформации цепей, соединяющих домены [190].

Таким образом, процесс сорбции, сопровождающийся существенным изменением объема (т. е. набуханием), можно считать тесно связанным с релаксационными процессами, определяемыми конформационными перестройками макромолекул. Эти перестройки вызывают изменение коэффициента диффузии со временем, учет которого позволяет описать с хорошей точностью кинетику набухания и объяснить ряд других особенностей этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роговина Л. З., Слоимский Г. Л. Успехи химии. 1977, т. 46, с. 1871.
2. Буканова Е. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1977.
3. Нехаенко Е. А. Дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1978.
4. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
5. Bull A. L. Plast. and Rubber: Mater. and Appl., 1977, v. 2, № 1, p. 27.
6. Estes G. M., Cooper S. L., Tobolsky A. V. J. Macromol. Sci., C, 1970, v. 4, p. 313.
7. Bailly J., Bishop E., Hendricks W., Holden G., Legge N. Rubber Age, 1966, v. 98, p. 69.
8. Zelinski R., Childers C. W. Rubber Chem. Technol., 1968, v. 41, p. 161.
9. Holden G., Bishop E., Legge N. J. Polym. Sci., C, 1969, v. 26, p. 37.
10. Слукин А. Д., Журбин Е. Г., Гуль В. Е. Механика полимеров, 1974, т. 3, с. 392.
11. Бобович Б. Б. Свойства, модификация и применение термоэластопластов. М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1975.
12. Древаль В. Е. Машины и технол. переработки каучуков, полимеров и резин. смесей, 1977, № 1, с. 36.
13. Shen M. Multiphase Polym. Symp., 175th Meet. Amer. Chem. Soc. (Anaheim, Calif., 1978). Washington, 1979, p. 181.
14. Wilkes G. L., Mody P. C., Tant M. R. Polym. Eng. Sci., 1979, v. 19, p. 1029.
15. Нойей А., Мак-Грант Дж. Блок-сополимеры. Критический обзор. (Пер. с англ.). М.: Мир, 1980.
16. Wtppler C. Kem. u ind., 1981, v. 30, p. 501.
17. Dawkins I. V., Allport D. C., Jones W. H. Block Copolymers. London, 1973.
18. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата: Наука, 1975.
19. Uguin I. R., Girdamo M. Makromol. Chem., 1972, B. 160, S. 183.
20. Sadron C., Gallot B. Ibid., 1973, B. 164, S. 301.
21. Бреслер С. Е., Пырков Л. М., Френкель С. Я., Лайус Л. А., Кленин С. И. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, с. 250.
22. Molay G. E. J. Polymer Sci., A, 1965, v. 3, p. 4235.
23. Pouchly J., Zivny A., Sikora A. Ibid., A, 1972, v. 2, p. 151.
24. Pouchly J., Zivny A., Sikora A. Ibid., C, 1972, v. 39, p. 193.
25. Бириштейн Т. М., Скеорцов А. М., Сарибан А. А. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 2558.
26. Коротков А. А., Шибаев Л. А., Пырков Л. М., Алдошин В. Г., Френкель С. Я. Там же, 1959, т. 1, с. 443.
27. Бреслер С. Е., Пырков Л. М., Френкель С. Я., Лайус Л. А., Кленин С. И. Там же, 1962, т. 4, с. 250.
28. Merrett F. Ric. Sci., 1955, v. 25, p. 279.
29. Merrett F. J. Polym. Sci., 1957, v. 24, p. 467.
30. Robeson L. M., Noshay A., Matzner M., Merriam C. N. Angew. Makromol. Chem., 1973, B. 29/30, S. 47.
31. Ceresa R. J. J. Polym. Sci., C, 1969, v. 26, p. 201.
32. Matsuo M., Sagae E. Polym. Prepr., 1970, v. 11, p. 384.
33. Kombour K. P. Ibid., 1969, v. 10, p. 885.
34. Dondos A., Rempp P., Benoit H. Europ. Polym. J., 1967, v. 3, p. 657.
35. Climie I. E., White E. F. T. J. Polym. Sci., 1960, v. 47, p. 149.
36. Gallot Y., Leng M., Benoit H., Rempp P. J. Chem. Phys., 1962, v. 59, p. 1093.
37. Hugelin C., Dondos A. Makromol. Chem., 1969, B. 125, S. 206.
38. Kimura T., Kurata M. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1104.
39. Kurata M., Kimura T. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 2133.
40. Canham P. A., Lally T. P., Price C., Stubbersfield R. B. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1857.
41. Stacy C. I., Kraus G. Polym. Eng. Sci., 1977, v. 17, p. 627.
42. Никонорова Н. И., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Тезисы докл. VII Всесоюзн. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Минск: Наука и техника, 1977, с. 129.
43. Tuzar Z., Sikora A., Petrus V., Kratochvil P. Makromol. Chem., 1977, B. 178, S. 2743.
44. Никонорова Н. И., Авербух М. З., Быстрова Н. И., Касаикин В. А., Розинер Я. М., Шаталов В. П., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В. Коллоидн. ж., 1977, т. 39, с. 863.
45. Mandema W., Emeis C. A., Zeldenrust H. Makromol. Chem., 1979, B. 180, S. 2163.
46. Tanaka T., Kotaka T., Van K., Hattori M., Inagaki H. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 960.
47. Pico E., Williams M. J. Appl. Polym. Sci., 1978, v. 22, p. 445.
48. Pouchly J., Sikora A. 26th Int. Symp., IUPAC Makro, 1979, Prepr. Short Commun., Mainz, v. 2, p. 935.
49. Тагер А. А., Адамова Л. В., Колмакова Л. К., Норкина Н. Н., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Сторожук И. П. Высокомолек. соед., 1983, т. 24А, с. 2040.
50. Leary D. F., Williams M. C. J. Polym. Sci., B, 1970, v. 8, p. 355.
51. Pico E., Williams M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 1585.
52. Pico E. R., Williams M. C. Polym. Eng. Sci., 1977, v. 17, p. 573.
53. Osaki K., Kim B. S., Kurata M. Polym. J., 1978, v. 10, p. 353.

54. *Osaki K., Kim B.S., Kurata M.* Ibid., 1979, v. 11, p. 33.
55. *Osaki K., Kim B. S., Kurata M.* Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 1978, v. 56, p. 56.
56. *Болотников Л. С., Бельникевич И. Г., Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1842.
57. *Stölting J. Z.* Phys. Chem., 1980, B, 120, S. 177.
58. *Волкова Л. А., Григорьев А. И., Андреева И. А., Подольский А. Ф., Орлова Н. Г., Эскин В. Е.* Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1393.
59. *Orszagh A., Oldziejewski J., Zurakowska-Orszagh J.* Polim.-tworz. wielkoszaczk., 1978, v. 23, p. 361.
60. *Sikor A., Pouchly J.* Makromol. Chem., 1978, B, 179, S. 815.
61. *Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Громова Р. А., Миловская Е. Б., Рудковская Г. Д., Замойская Л. В., Луцик В. Б., Шевелева Т. В.* Высокомолек. соед., 1981, т. 23А, с. 2667.
62. *Stojnov C., Shirazi Z. H., Audu T. O. K.* Fresenius Z. Anal. Chem., 1978, B, 293, № 1, S. 36.
63. *Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Бельный Б. Г.* Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 1330.
64. *Tung L. H. J.* Appl. Polym. Sci., 1979, v. 24, p. 953.
65. *Скворцов А. М., Горбунов А. А.* Высокомолек. соед., 1979, т. 21А, с. 339.
66. *Stacy C. J. J.* Appl. Polym. Sci., 1977, v. 21, p. 2231.
67. *Еремина М. А., Эренбург Е. Г., Поддубный И. Я.* Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 2207.
68. *Keller A., Pedemonte E., Willmouth E. M.* Kolloid Z., 1970, B, 238, S. 385.
69. *Folkes M. J., Keller A., Scalisi F. P.* Ibid., 1973, 251, S. 1.
70. *Folkes M. J., Elloway H. F., O'Driscoll G. M. M., Keller A.* Polymer, 1977, v. 18, p. 960.
71. *Matsuo M., Sagae S., Asai H.* Ibid., 1969, v. 10, p. 79.
72. *Douy A., Gallo B.* Makromol. Chem., 1979, B, 180, S. 389.
73. *Kurita K., Miyazawa S., Asukabe M., Tagawa H., Wada E.* Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 507.
74. *Helfand E., Wasserman Z. R.* Macromolecules, 1979, v. 11, p. 960.
75. *Helfand E., Wasserman Z. R.* Ibid., 1980, v. 13, p. 994.
76. *Henderson C. P., Williams M. C.* Polymer Prepr., 1980, v. 21, p. 249.
77. *Hashimoto T., Shitayama M., Fujimura M., Kawai H.* Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ., 1981, v. 43, p. 184.
78. *Kurita K., Miyazawa S., Asukabe M., Wada E. J.* Macromol. Sci., B, 1980, v. 17, p. 375.
79. *Gallo B.* Bull. Miner., 1980, v. 103, p. 457.
80. *Gervais M., Gallo B.* Prepr., Int. Symp. IUPAC Macro, Florence Pisa, 1980, v. 3, p. 239.
81. *Gerberding K., Heinz G., Heckman W.* Makromol. Chem., Rapid Commun., 1980, v. 1, p. 221.
82. *Gerberding K., Heinz G.* 26th Int. Symp. IUPAC Macro, 1979, Prepr. Short Commun., Mainz, v. 1, p. 412.
83. *Fedors R. F. J.* Polym. Sci., C, 1969, v. 26, p. 189.
84. *Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г., Злацен Л. М.* Коллоидн. ж., 1971, т. 33, с. 98.
85. *Hoffman M., Kampf G., Kromer H., Pampus G.* Adv. Chem. Ser., 1971, v. 99, № 23, p. 351.
86. *Roe R. J., Fishkis M., Chang S. C.* Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1091.
87. *Chung C. J., Grieslack H. L., Young L. J.* Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 1237.
88. *Iskandar M., Krause C.* Ibid., 1981, v. 19, p. 1659.
89. *Folkes M. I., Elloway H. F., O'Driscoll G. M., Keller A.* Polymer, 1977, v. 18, p. 960.
90. *Skolios A. J.* Polym. Sci., Polym. Symp., 1977, № 58, p. 369.
91. *Schirrer R.* Colloid Polym. Sci., 1979, v. 257, p. 795.
92. *Morton M., McGrath J. E., Juliano P. C. J.* Polym. Sci., C, 1969, v. 26, p. 99.
93. *Beecher J. F., Marker L., Bradford R. D., Aggarwal S. L.* Ibid., C, 1969, v. 26, p. 117.
94. *Brunwin D. M., Fischer E., Henderson J. F.* Ibid., C, 1969, v. 26, p. 135.
95. *Fischer E., Henderson J. F.* Ibid., C, 1969, v. 26, p. 149.
96. *Thor L., Ray A. D.* Ibid., C, 1969, v. 26, p. 163.
97. *Bagrodia S., Wilkes G. L.* Polymer Materials Program, Department of Chemical Engineering, New Jersey: 08540, Princeton University.
98. *Kalfoglou N. K. J.* Appl. Polym. Sci., 1979, v. 23, p. 2673.
99. *Seguela R., Prud'homme J.* Macromolecules, 1978, v. 11, p. 1007.
100. *Weill A., Pixa R. J.* Polym. Sci., Polym. Symp., 1977, № 58, p. 381.
101. *Penucio J. A. R., Prausnitz J. M. J.* Appl. Polym. Sci., 1977, v. 21, p. 2867.
102. *Gaylord R. J., Lohse D. J.* Polym. Eng. Sci., 1978, v. 18, p. 359.
103. *Enyiegbulam M. E., Hourston L. I. J.* Appl. Polym. Sci., 1979, v. 23, p. 2821.
104. *Morton M.* Elastomeric Triblock Copolymers. Proc. Int., 17th Ann. Meet. Williamsburg, Inst. Synth. Rubber Prod., 1976, New York, 1976, p. 1.
105. *Zotteri L., Giuliani G. P.* Polymer, 1978, v. 19, p. 476.
106. *Бобович Б. Б., Крючкова Л. В., Динзбург Б. Н., Давыдова А. А* В сб.: Карбоцепные полимеры. М.: Наука, 1977, с. 113.

107. Hendus H., Illers K. H., Ropte E. Kolloid Z., 1967, B. 216—217, S. 110.
108. Fielding-Russel G. S. Rubb. Chem. Technol., 1972, v. 45, p. 252.
109. Сухарева Л. А., Морозова Н. И., Андрющенко Т. А., Киселев М. Р., Зубов П. И. Коллоидн. ж., 1980, с. 1205.
110. Евстигнеева Е. В., Науменко В. Ю., Лаврентьев В. В., Титорский И. А. Высокомолек. соед., 1981, т. 23В, с. 650.
111. Tant M. R., Wilkes G. L. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 535.
112. Димитрова Д., Младенов И. Годишн. Висш. хим.-технол. ин-т, Бургас, 1977, т. 11, с. 191.
113. Wu L. M., Meinecke E. A., Tsai B. C. Rubber Chem. Technol., 1978, v. 51, p. 117.
114. Зубов П. И., Андрющенко Т. А., Аскадский А. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2738.
115. Андрющенко Т. А., Аскадский А. А., Зубов П. И. Там же, 1979, т. 21А, с. 2366.
116. Виноградов Г. В., Курбаналиев М. К., Древалъ В. Е., Борисенкова Е. К. Высокомолек. соед., 1982, т. 24А, с. 77.
117. Курбаналиев М. К., Борисенкова Е. К., Древалъ В. Е. Новое в реологии полимеров. XI Всесоюз. симп. по реологии (Суздаль, 1980). М.: 1982, вып. 1, с. 269.
118. Vinogradov G. V., Dreval V. E., Borisenkova E. K., Kurbanaliev M. K. Int. J. Polym. Mater., 1982, v. 9, № 2, p. 105.
119. Chijssels A., Raadsen J. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1980, v. 18, p. 397.
120. Hsiue Gin-Ho, Wu Gwo-Wen. J. Appl. Polym. Sci., 1980, v. 25, p. 2119.
121. Ghijssels A., Raadsen J. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 1361.
122. Angelo R. J., Ikeda R. M., Wallach M. L. Polymer, 1965, v. 6, p. 141.
123. Марей А. И., Сидорович Е. А. Механ. полимеров, 1965, т. 1, № 5, с. 85.
124. Williams B. L. Rubber Age, 1968, v. 100, № 7, p. 57.
125. Kraus G., Childers C. W., Gruver J. T. J. Appl. Polym. Sci., 1967, v. 11, p. 1581.
126. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
127. Лим К. К., Кохен Р. Е., Чога Н. У. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы (Под ред. Р. Ф. Голда. М.: Химия, 1974, с. 206.
128. Cowie I. M. G., Lath D., McEwen I. J. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 52.
129. Виноградов Г. В., Древалъ В. Е., Яновский Ю. Г., Забугина М. П. Каучук и резина, 1977, № 11, с. 52.
130. Gouinlock E. V., Porter R. S. Polym. Eng. Sci., 1977, v. 17, p. 535.
131. Futamura S., Meinecke E. A. Polym. Eng. Sci., 1977, v. 17, p. 563.
132. Gillham I. K., Boyer R. F. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1977, v. 18, p. 468.
133. North A. M., Pethrick R. A., Wilson A. D. Polymer, 1978, v. 19, p. 913.
134. Djermouni B., Ache H. J. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 168.
135. Adachi K., North A. M., Pethrick R. A., Harrison G., Lamb J. Polymer, 1982, v. 23, p. 1451.
136. Datta P. K., Pethrick R. A. Ibid., 1977, v. 18, p. 919.
137. Linkes A., Vanderchueren I. J. Appl. Sci., 1978, v. 22, p. 3081.
138. Krause S., Iskandar M. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 44.
139. Слукин А. Д., Гречишкина Т. В., Михантьев Б. И. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1978, т. 21, с. 882.
140. Enns J. B., Rogers C. E., Simha R. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 75.
141. Enns J. B., Rogers C. E., Simha R. Multiphase Polym. Symp., 175th Meet. Amer. Chem. Soc. (Anaheim, Calif., 1978), Washington, 1979, p. 217.
142. Ярлыков Б. В., Ильяков Е. В., Лирцман В. В., Кривонос А. И., Берестнев В. А., Полежаев В. В. Механ. и технолог. на композицион. материалы. Материалы от I Нац. конф. (Варна, 1976). София, 1977, с. 229.
143. Зотеев Н. П., Бартнев Г. М. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 1781.
144. Henderson C. P., Williams M. J. Polym. Sci., Polym. Letters Ed., 1979, v. 17, p. 257.
145. Зотеев Н. П., Бартнев Г. М., Ермилова Н. В., Зотеева О. И. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 601.
146. Aggarwal S. L., Livigni R. A. Rubber Chem. Technol., 1978, v. 51, p. 775.
147. Aggarwal S. L., Livigni R. A. Ibid., 1977, v. 17, p. 498.
148. Kawai H., Hashimoto T., Miyoshi K., Uno H., Fujimura M. J. Macromol. Sci., B, 1980, v. 17, p. 427.
149. Древалъ В. Е., Касса А., Борисенкова Е. К., Кербер М. Л., Виноградов Г. В., Акутин М. С. Высокомолек. соед., 1983, т. 25А, с. 156.
150. Kraus G., Fodor L. M., Rollman K. W. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 68.
151. Nandpa D. S., Hemsley D. A., Birley A. W. Plast. and Rubber, Mater. and Appl., 1977, v. 2, № 4, p. 159.
152. Репьева Т. Г., Акутин М. С., Чичагова Ю. Л., Ремизова А. А., Андрианов Б. В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1979, т. 22, с. 354.
153. Gausescu E., Dobrescu V., Bordeianu R., Balanescu M., Chioca P., Cerchez J. Abstr. II Nat. Congr. Chem., Bucharest, 1981, Pt 1, p. 5.
154. Дверцова Т. А. Деп. в ОНИИТЭХИМ № 2887/79 деп.
155. Судзиловская Т. Н., Шершнев В. А. Высокомолек. соед., 1977, т. 19А, с. 2264.
156. Hashimoto T., Fujimura M., Kawai H., Diamant I., Shen M. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1978, v. 19, p. 81.
157. Fujimura M., Hashimoto T., Kawai H. Rubber Chem. Technol., 1978, v. 51, p. 215.
158. Hashimoto T., Fujimura M., Saijo K., Kawai H., Diamant I., Shen M. Multiphase Polym. Symp., 175th Meet. Amer. Chem. Soc. (Anaheim, Calif., 1978). Washington, 1979, p. 257.

159. Kawai H., Hashimoto T. Contem. Topics on Polymer Science, v. 3. Proc. IX Bienn. Polymer Symp., Div. Polym. Chem. (Key Biscayne, 1978). New York — London. 1979, p. 245.
160. Diamant J., Shen M. Amer. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, p. 250.
161. Godovsky J. K., Tarasov S. G., Tsvankin D. Ya. Single Crystals, Int. Symp., IUPAC Macro, 1980. Prepr. Pisa, Florence, v. 3, p. 235.
162. Lyngaae-Jorgensen J., Alle N., Marten F. L. Multiphase Polym. Symp., 175th Meet. Amer. Chem. Soc. (Anaheim, Calif., 1978). Washington, 1979, p. 541.
163. Jang R. M., Meinecke E. A. Rubber Chem. Technol., 1980, v. 53, p. 1124.
164. Зотеев Н. П., Бартнев Г. М., Ермилова Н. В., Зотеева О. И. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 601.
165. Odell I. A., Keller A. Polym. Sci., 1977, v. 17, p. 544.
166. Тарасов С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К. Высокомолек. соед., 1978, т. 20А, с. 1534.
167. Тарасов С. Г., Годовский Ю. К. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 34.
168. Тарасов С. Г., Годовский Ю. К. Тезисы докл. VII Всесоюзн. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике. Секц. А—Д, Минск: Наука и техника, 1977, с. 417.
169. Годовский Ю. К., Тарасов С. Г. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1613.
170. Тарасов С. Г., Годовский Ю. К. Там же, 1980, т. 22А, с. 1879.
171. Тарасов С. Г., Цванкин Д. Я., Годовский Ю. К. Композицион. полимерн. материалы, 1980, № 8, с. 13.
172. Shibayama M., Fujimura M., Tsukahara Y., Hashimoto T., Kawai H. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1979, v. 20, № 1, p. 246.
173. Helfand E., Wasserman Z. R. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 879.
174. Leblanc J. L. J. Appl. Polym. Sci., 1977, v. 21, p. 2419.
175. Кузнецова В. А., Черных М. А., Слукин А. Д. Деп. в ОНИИТЭХИМ, 2170/78 Деп.
176. Seffon M. V., Chiang K. Prob. Polym. Struct. Symp., 174th Meet. Amer. Chem. Soc. (Chicago, 1977). Washington, 1979, v. 3, p. 243.
177. Bishop E. T., Davidson S. J. Polym. Sci., 1969, C26, p. 59.
178. Beecher J. F., Marker L., Braddord R. D., Aggarwal S. L. J. Polym. Sci., C, 1969, v. 26, p. 117.
179. Kuo C., McIntyre D. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 1453.
180. Crystall R. J., Erhardt P. E., O'Malley J. J. Block Polymers. New York: Plenum Press, 1970, p. 195.
181. Meier D. J. Appl. Polym. Sympos., 1974, v. 24, p. 67.
182. Yen L. Y., Eichinger B. E. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1978, v. 16, p. 117.
183. Odani M., Uchikura M., Taira K., Kurata M. J. Macromol. Sci., 1980, v. 17, p. 337.
184. Daniewska I., Picot C. Polym. J., 1978, v. 10, № 2, p. 141.
185. Masuko T., Choji N., Karasawa M., Ishi K. J. Appl. Polym. Sci., 1978, v. 22, p. 1105.
186. Chiang K. T., Sefton M. V. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 1927.
187. Sefton M. V., Chiang K. T. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1977, v. 18, p. 155.
188. Зубов П. И., Матвеев Ю. И., Аскадский А. А., Андрющенко Т. А. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1347.
189. Зубов П. И. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1949.
190. Kimura T., Kurata M. Macromolecules, 1981, v. 14, p. 1104.

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва
Институт физической химии АН СССР, Москва