

УДК 541.64:539.55

**ВЯЗКОСТЬ И ВЯЗКОУПРУГОСТЬ СМЕСЕЙ  
И БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИБУТАДИЕНА С ПОЛИИЗОПРЕНОМ**

*Нгуен Винь Чай, А. И. Исаев, А. Я. Малкин,  
Г. В. Виноградов, И. Ю. Кирчевская*

Исследованы вязкостные и вязкоупругие свойства смесей полибутадиенов (ПБД) разного молекулярного веса с полиизопреном (ПИП), вязкость которого совпадает с вязкостью высокомолекулярного образца ПБД, а также дробичного сополимера ПБД с ПИП. Вязкость смеси изменяется так, как если бы она определялась среднечисленным (но не средневязкостным) молекулярным весом системы. Поэтому малые добавки несовместимого маловязкого компонента оказывают более сильный пластифицирующий эффект, чем пластификация высокомолекулярными фракциями, а введение высоковязкого несовместимого компонента относительно слабо повышает вязкость маловязкого полимера по сравнению с высокомолекулярными фракциями того же строения, что и маловязкий компонент. Вязкость блочного сополимера вдвое превышает вязкость смеси того же состава. Обнаружено соответствие между частотными зависимостями динамических характеристик смесей и их поведением в области вязкотекучего состояния и перехода в высокоэластическое состояние. Однако максимальные значения модуля потерь в области перехода в высокоэластическое состояние не всегда строго равны напряжению срыва, в отличие от того, что известно для рядов гомополимеров.

Перспективным направлением современной технологии полимеров является использование многокомпонентных систем. При этом полимерные компоненты, образующие композицию, в подавляющем большинстве случаев термодинамически несовместимы между собой и поэтому не могут быть перемешаны «на молекулярном уровне» из-за неизбежной тенденции к расслаиванию. Между тем имеется принципиальная возможность однородного совмещения таких компонентов путем их сополимеризации, причем для максимально возможного сохранения свойств исходных компонентов могут быть использованы известные методы приготовления блок-сополимеров. Возможность получения композиции из различных компонентов в виде механической смеси или блок-сополимера позволяет поставить общий вопрос о подобии или различии технологических свойств таких систем. Объективной характеристикой этих свойств являются результаты измерения вязкостных и вязкоупругих свойств полимерной композиции. Выполнение таких измерений с целью сопоставления поведения механической смеси и блок-сополимера составило предмет настоящего исследования, которое выполнялось на примере систем полибутадиен (ПБД) — полиизопрен (ПИП). Выбор объектов исследования основывался на результатах детального исследования рядов ПБД и ПИП с узкими МВР [1, 2], развитием которых является настоящее исследование.

В качестве исходных образцов для приготовления смесей использовали два ПБД и ПИП со следующими характеристиками (ниже для оценки вязкостных свойств образцов использовали значения наибольших ньютоновских вязкостей  $\eta_0$ , полученных непосредственно, либо экстраполяцией эффективной вязкости к нулевому значению

напряжения сдвига в полулогарифмических координатах).

Полимер	ПБД-1	ПБД-2	ПИП
$M_w \cdot 10^{-4}$	7,6	32	42
$M_w/M_n$	1,2	1,1	1,05
$\eta_0^{25^\circ} \cdot 10^{-5}$ , пазы	1,65	350	350

Изомерный состав образцов ПБД: содержание групп в *цис*- и *транс*-положениях ~ по 45%, содержание 1,2-присоединений ~ 10%, для ПИП: содержание *цис-транс*-групп 70 : 25, остальные – 3,4-присоединения.

Сополимер (обозначаемый в дальнейшем АВ) содержал блоки ПБД и ПИП в соотношении 30 : 70. Суммарный молекулярный вес АВ составлял  $3,5 \cdot 10^5$ , т. е. молекулярные веса блоков ПБД и ПИП были близки к  $10^5$  и  $2,5 \cdot 10^5$  соответственно. Значение  $\eta_0$  АВ при  $25^\circ$  составляло  $6,3 \cdot 10^7$  пазы.

Таким образом, значения вязкостей образцов ПБД-2 и ПИП были равны между собой, а молекулярный вес образца ПБД-1 примерно отвечал молекулярному весу блока ПБД в сополимере.

Из пар ПИП – ПБД готовили смеси различного состава. Смешение осуществляли совместным продавливанием мелко нарезанных образцов через капилляр. Для ряда смесей контролировали однородность смешения путем сравнения результатов измерения вязкости механически перемешанных образцов и образцов, полученных совместным растворением с последующим выделением из общего растворителя.

Эксперименты проводили при непрерывном течении или циклическом деформировании с малыми амплитудами. В опытах по непрерывному деформированию использовали капиллярный вискозиметр постоянных давлений [3], а при циклическом деформировании – виброреометр [4], работающий в диапазоне частот 0,2–100 гц. Для расширения частотного диапазона измерений использовали метод температурно-частотной суперпозиции, измерения выполняли в диапазоне температур 25–90°.

**Вязкость смесей и сополимера.** Известно [5], что значения  $\eta_0$  смесей ПБД высоких молекулярных весов определяются средневесовым молекулярным весом, и величина  $\eta_0$  выражается как

$$\eta_0 = (\phi_1 \eta_1^{1/\alpha} + \phi_2 \eta_2^{1/\alpha})^\alpha,$$

где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  – весовые доли компонент с вязкостями  $\eta_1$  и  $\eta_2$ ,  $\alpha$  – показатель степени в зависимости  $\eta_0$  от молекулярного веса. Применение этой формулы к смеси ПБД-1 – ПИП приводит к зависимости  $\eta_0$  от состава, представленной на рис. 1 пунктирной линией. Очевидно существенное различие этой линии и экспериментальных точек. Сплошной линией 1 показаны результаты расчета  $\eta_0$ , выполненные в предположении, что  $\eta_0$  смеси определяется не средневесовым, а среднечисленным молекулярным весом. Прямая 2 будет, очевидно, одинаковой при обоих предположениях из-за того, что  $\eta_1 = \eta_2$ . Из рис. 1 следует, что изменение состава смеси влияет на ее вязкость только вследствие изменения числа молекул данного типа. Можно предположить, что это связано с несовместимостью и слабым взаимодействием компонент в смеси. Из рис. 1 следует, что более сильного снижения вязкости высоковязкого полимера можно достичь, вводя в него несовместимый с ним полимер с низкой вязкостью, а не полимер с той же вязкостью, но химически идентичный с основным. Введение же высоковязкого компонента, несовместимого с основным низковязким, относительно слабо повышает вязкость смеси.

Для того чтобы сравнить  $\eta_0$  дробочного сополимера со значениями  $\eta_0$  гомополимеров, можно применить следующий искусственный прием: «заменить» блок ПИП блоком ПБД с той же вязкостью (но меньшей длины). Это даст значение молекулярного веса такое же, как у ПБД-2. Казалось бы, такая замена не должна влиять на  $\eta_0$ , поскольку  $\eta_0$  смесей ПБД – ПИП с равными вязкостями не зависит от состава (рис. 1, прямая 2). Однако значение  $\eta_0$  оказывается в два раза выше, чем у образцов ПБД-2, ПИП и их смесей. Поэтому сополимер, где обеспечена химическая связь между блоками ПБД и ПИП, не эквивалентен по своим вязкостным свойствам смесям этих же компонентов.

**Критические режимы деформирования.** Как было показано в работах [1, 2, 6], устойчивое течение монодисперсных полимеров может продолжаться до критического напряжения сдвига  $\tau_s$ , величина которого характерна для данного полимер-гомологического ряда, и отвечающей этому напряжению скорости сдвига  $\dot{\gamma}_s$ , зависящей от молекулярного веса полимера. Достижение  $\tau_s$  и  $\dot{\gamma}_s$  отвечает переходу полимера из текучего в высокоэластическое состояние и потере возможности устойчивого течения. Существование критических значений  $\tau_s$  и  $\dot{\gamma}_s$  хорошо вид-

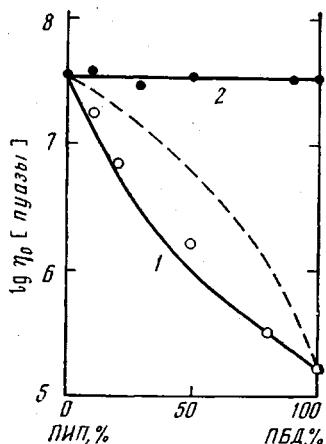


Рис. 1

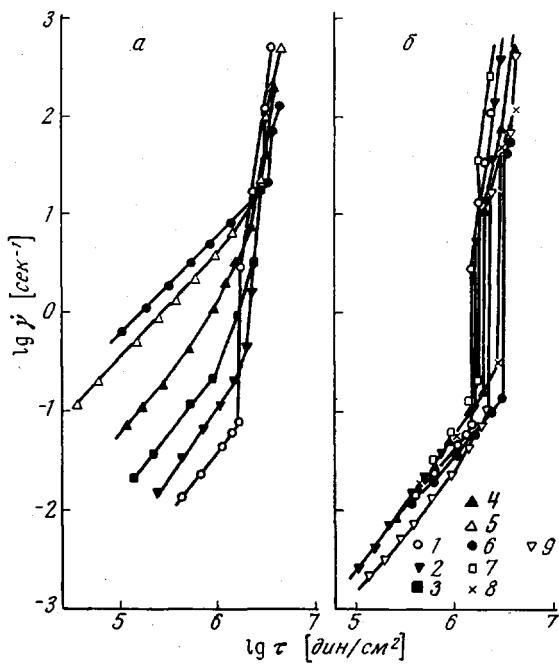


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\lg \eta_0$  от состава смесей ПБД-1 – ПИП (1) и ПБД-2 – ПИП (2) при 25°. Пунктир – расчет зависимости вязкости от состава по средневесовому молекулярному весу смеси

Рис. 2. Кривые течения смесей ПБД-1 – ПИП (а) и ПБД-2 – ПИП (б) при 25° с содержанием ПИП, равным 100 (1); 90 (2); 80 (3); 50 (4); 20 (5); 0 (6); 70 (7) и 10% (8); 9 – сополимер АВ

но для ПБД и ПИП, смесей этих полимеров и блок-сополимера из рис. 2. Напряжение срыва сополимера принимает промежуточное значение между величинами  $\tau_s$  для ПИП и ПБД и оказывается незначительно более высоким по сравнению с  $\tau_s$  смеси, соответствующей ей по составу. Следовательно, если судить о поведении сополимера только по величине  $\tau_s$ , то он ведет себя практически так же, как и механическая смесь ПИП и ПБД. Однако картина меняется при рассмотрении скорости сдвига, соответствующей срыва. Значение  $\dot{\gamma}_s$  для АВ лежит между значениями  $\dot{\gamma}_s$  для ПИП, ПБД, но оно оказывается заметно ниже, чем значение  $\dot{\gamma}_s$  для механической смеси ПБД и ПИП. Следует также отметить существование зависимости  $\tau_s$  от состава гетерофазной смеси в отличие от смесей гомополимеров разного молекулярного веса, для которых характерно постоянство значения  $\tau_s$ .

Для всех систем, экспериментальные данные по которым представлены на рис. 2, довольно отчетливо выражен резкий срыв. Однако при высоком содержании низкомолекулярного (маловязкого) компонента нет резкого перехода от области ньютоновского или аномально-вязкого течения к срыва. При этом в двухкомпонентных системах при достижении скоростей сдвига, отвечающих  $\dot{\gamma}_s$  высокомолекулярного компонента, резко выраженная аномалия вязкости может отсутствовать (рис. 2, а). Следует также обратить внимание на факт резкого возрастания  $\dot{\gamma}_s$  при введении небольших

добавок низкомолекулярного ПБД к ПИП, что позволяет поднять скорость деформации при сохранении режима устойчивого течения по сравнению с гомополимером ПИП. Добавление же небольших количеств высокомолекулярного ПИП не приводит к существенному изменению  $\dot{\gamma}_s$ . Что касает-

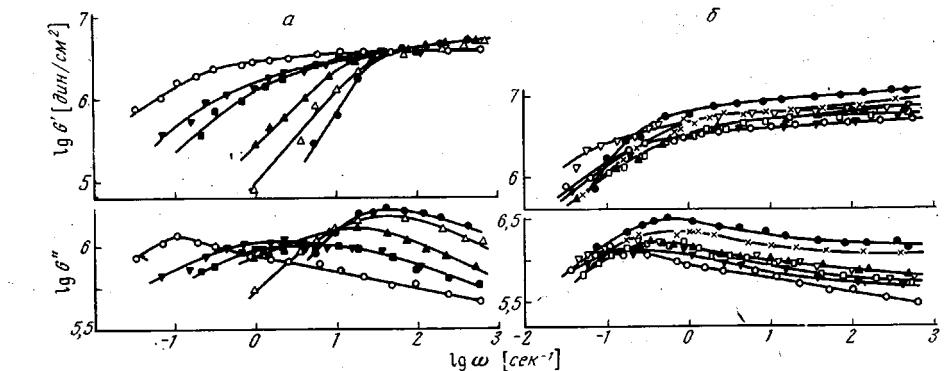


Рис. 3. Динамические свойства смесей ПБД-1 – ПИП (а) и ПБД-2 – ПИП (б). Пояснения кривых см. рис. 2. Экспериментальные данные приведены к 25°

ся смесей компонентов одинаковой вязкости (рис. 2, б), то для них характерны величины  $\dot{\gamma}_s$  большие, чем для исходных компонентов. Это связано с ростом степени аномалии вязкости смесей по сравнению с гомополимерами. Наглядно влияние состава на критические условия деформирования видны из рассмотрения динамических свойств исследованных композиций.

**Вязкоупругие свойства.** В работах [1, 2, 6] было показано, что достижение критических режимов деформирования связано с переходом полимера из текучего в вынужденное высокоэластическое состояние. Существование такого перехода четко обнаруживается по результатам измерений вязкоупругих характеристик полимера — частотных зависимостей модулей упругости  $G'$  и потерь  $G''$  при циклическом деформировании с малыми амплитудами. При рассмотрении частотных зависимостей  $G'$  и  $G''$  для исследованных смесей ПБД и ПИП (рис. 3) следует иметь в виду обнаруженное еще в работе [1] значительное различие величин  $G_{\text{пп}}$  ПБД и ПИП в области плато высокоэластичности. Здесь это проявляется особенно наглядно для смесей ПБД-2 – ПИП. В области текучего состояния и перехода к плато высокоэластичности динамические свойства смесей, как и исходных компонентов, различаются незначительно. Небольшие добавки ПИП к ПБД снижают модули упругости и потерь, однако введение небольших количеств ПБД к ПИП не приводит к заметному росту модуля упругости, хотя модуль потерь и в этом случае растет. Общим для всех смесей является постепенное снижение максимума модуля потерь с увеличением концентрации ПИП в смеси.

Динамические свойства сополимера во многом отличны от свойств соответствующей ему смеси ПБД – ПИП: для сополимера характерны более высокие значения  $G'$ , чем для смеси. Наиболее резко выражено различие значений  $G'$  и  $G''$  сополимера и смеси в области низких значений частот, что коррелирует с описанным выше существенным различием их вязкости  $\eta_0$ .

Смешение ПБД и ПИП, сильно различающихся по вязкости, имеет свои специфические особенности (рис. 3, а). Малые добавки низкомолекулярного ПБД к ПИП приводят к значительному снижению модуля упругости в области перехода к высокоэластическому состоянию, смешению этой области в сторону высоких частот и изменению наклона плато высокоэластического состояния. Однако малые добавки высокомолекулярного ПИП к

ПБД такого резкого эффекта не вызывают. В области высоких частот различие в содержании компонент ПБД и ПИП практически не сказывается на модуле упругости, хотя существенно влияет на величины  $G''$ , а именно модуль потерь резко понижается с увеличением содержания ПИП. Макси-

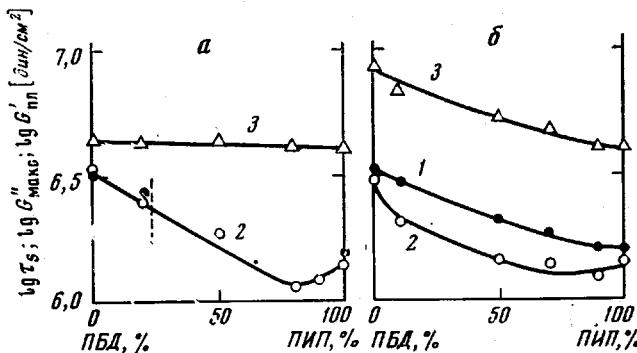


Рис. 4. Сопоставление критического напряжения срыва  $\tau_s$  (1) с величинами максимума модуля потерь  $G''_{\text{макс}}$  (2) и модуля упругости на плато высокой эластичности  $G'_{\text{пл}}$  (3) для смесей ПБД-1 – ПИП (а) и ПБД-2 – ПИП (б)

мум модуля потерь сохраняется во всем диапазоне составов компонент и оказывается сильно размытым в некоторой области промежуточных концентраций, а положение максимума по частотной шкале с ростом концентрации смещается в сторону высоких частот.

Для того, чтобы сопоставить критические режимы деформирования с условиями перехода в высокоэластическое состояние, обратимся к рис. 4, где представлены зависимости критического напряжения  $\tau_s$ , максимума модуля потерь  $G''_{\text{макс}}$  и модуля упругости на плато высокой эластичности  $G'_{\text{пл}}$  при частоте  $\omega = 100 \text{ сек}^{-1}$  для смесей ПБД-1 – ПИП и ПБД-2 – ПИП. Прежде всего заметим, что  $\tau_s$  может быть однозначно определено не для всех смесей, так как в средней области составов (рис. 2, а) вертикальная ветвь на криевых заменяется областью очень выраженной аномалии вязкости. Граница по составу, где  $\tau_s$  может быть определена однозначно, отмечена на рис. 4, а пунктирной линией.

Для гомополимеров, как это было показано в работах [1, 2], а также для смеси ПБД-1 – ПИП равенство  $\tau_s = G''_{\text{макс}}$  как условия срыва выполняется. Для смеси ПБД-2 – ПИП с одинаковыми вязкостями компонент строгое соответствие  $\tau_s$  и  $G''_{\text{макс}}$  отсутствует, что может быть связано с заметным развитием степени аномалии вязкости смеси до достижения критических условий. В то же время равенство  $\tau_s/G'_{\text{пл}} \approx 0,4-0,5$ , найденное в [1], выполняется для смеси ПБД-2 – ПИП, хотя оно не может выполняться для смеси ПБД-1 – ПИП из-за отсутствия четко определенного значения  $\tau_s$  в средней области составов.

Самостоятельный интерес представляет вопрос о температурной зависимости вязкости и временем релаксации ПБД, ПИП и их смесей (рис. 5). Эта

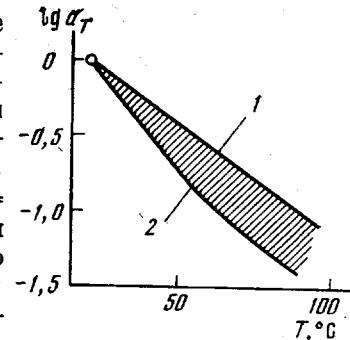


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента приведения  $a_T$  для ПБД (1), ПИП (2) и их смесей (заштрихованная область). За начало отсчета принято 25°

зависимость оценивается температурным коэффициентом приведения  $a_t$ , на который необходимо сместить частотные зависимости  $G'$  и  $G''$ , измеренные при разных температурах, для их совмещения в единые кривые. Для гомополимеров ПБД и ПИП температурные зависимости  $a_t$  изображены в виде линий, ограничивающих заштрихованную область. Все экспериментально определенные значения коэффициента  $a_t$  укладываются в эту заштрихованную область между кривыми 1 и 2 так, что температурная зависимость вязкости и времен релаксации смесей оказывается промежуточной между соответствующими значениями гомополимеров. Температурная зависимость  $a_t$  характеризуется значениями энергии активации для ПБД и ПИП, равными 7 и 10,5 ккал/моль соответственно. Энергия активации вязкого течения сopolимера также укладывается в эти пределы и составляет (как и для соответствующей ему смеси) 9 ккал/моль.

Институт нефтехимического синтеза  
им. А. В. Топчиева АН СССР  
Воронежский филиал Всесоюзного  
научно-исследовательского института  
синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
27 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, В. П. Шаталов, В. Г. Шалганова, В. П. Юдин, Высокомолек. соед., A14, 2425, 1972.
2. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Ю. Г. Яновский, Е. К. Борисенкова, Б. В. Ярлыков, Г. В. Бережная, J. Polymer Sci., 10, A-2, 1061, 1972.
3. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
4. А. И. Исаев, Ю. Г. Яновский, Заводск. лаб., 36, 1525, 1970.
5. А. Я. Малкин, Н. К. Блинова, Г. В. Виноградов, М. П. Забугина, О. Ю. Сабсай, В. П. Шаталов, В. Г. Шалганова, И. Ю. Кирчевская, Europ. Polymer J., 10, 445, 1974.
6. Г. В. Виноградов, Высокомолек. соед., A13, 294, 1971.