

УДК 541.64:539.55

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХБЛОЧНОГО
БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО СОПОЛИМЕРА**

Зотеев Н. П., Бартенев Г. М.

Изучены реологические свойства бутадиен-стирольного блок-сополимера строения ПС – полибутадиен – ПС и промышленного полибутадиенового каучука в диапазоне напряжений сдвига 0,02–0,10 кГ/см² и в интервале температур 60–110° при длительных деформированиях (до 5·10⁴ сек.). Показано, что вязкое течение наблюдается с самого начала деформирования. Для обоих полимеров наблюдается неニュютоновское течение. Зависимость логарифма вязкости от обратной температуры для бутадиен-стирольного блок-сополимера является нелинейной, что указывает на невозможность применения уравнения Френкеля – Андраде для расчета температурного коэффициента вязкости. Наиболее удачным уравнением для описания температурной зависимости вязкости бутадиен-стирольного блок-сополимера является уравнение Аллена – Фокса. В отличие от полибутадиенового эластомера для бутадиен-стирольного блок-сополимера во всем интервале температур наблюдается зависимость коэффициента вязкости от температуры, но температурный коэффициент вязкости для обоих полимеров не зависит от напряжения сдвига.

Процессы вязкого течения полимеров нельзя рассматривать, не учитывая представлений о существовании в полимерах пространственной сетчатой структуры, образованной физическими узлами [1].

Исследования морфологии трехблочных бутадиен-стирольных сополимеров строения ПС – полибутадиен (ПБ) – ПС показывают, что для них характерна двухфазная структура [2–5], образующаяся вследствие несовместимости полистирольных и полибутадиеновых блоков [6]. Концевые цепи ПС, агрегируясь, образуют кинетически стабильные пространственные микроблоки (домены). Мерой стабильности таких микроблоков является время их жизни, которое зависит от температуры и других внешних факторов [1]. Микроблоки ПС, диспергированные в непрерывной эластомерной матрице, выполняют роль физических узлов пространственной сети блок-сополимера [3].

Реологические свойства бутадиен-стирольных блок-сополимеров строения ПС – ПБ – ПС и их взаимосвязь со структурой изучались в ряде работ [4, 7, 8]. Однако остается совершенно невыясненным вопрос реологического поведения блок-сополимеров бутадиена и стирола в области малых напряжений сдвига. Именно в области малых сдвиговых напряжений и больших временах деформирования представляется возможность проследить влияние неразрушенной физической структуры на вязкое течение.

Ниже приведены результаты исследования реологических свойств бутадиен-стирольного блок-сополимера СБС-30 (содержание связанного стирола 30%) и произведено сопоставление их с опытными данными промышленного полибутадиенового каучука СКД в области малых напряжений сдвига.

Блок-сополимер СБС-30 был синтезирован в Воронежском филиале ВНИИСКА анионной полимеризацией в растворе в присутствии литийорганических инициаторов. Исследуемый сополимер характеризовался общей молекулярной массой $M_{\text{об}}=1,5$.

$\cdot 10^5$ и молекулярной массой блоков ПС и ПБ: $M_{\text{ПС}}=2,25 \cdot 10^4$, $M_{\text{ПБ}}=10,5 \cdot 10^4$; молекулярная масса СКД $M=2,3 \cdot 10^5$. Методом ИК-спектроскопии установлено, что полибутадиеновые блоки сополимера содержат по 45% звеньев *цис*-1,4- и *транс*-1,4-конфигураций и 10% звеньев 1,2-присоединения. Полибутадиеновый каучук СКД содержит 91% *цис*-1,4; 3% *транс*-1,4 и 6% 1,2-звеньев.

Исследование реологических свойств бутадиен-стирольного блок-сополимера и полибутадиенового каучука проводили на специально сконструированном нами вискозиметре ротационного типа, работающем в режиме постоянных напряжений сдвига ($P=\text{const}$) и позволяющем осуществлять деформирование в неограниченных пределах. Измерения деформации проводили в диапазоне напряжений сдвига 0,02–0,10 кГ/см² и интервале температур 60–110°. Сдвиг исследуемого полимера осуществлялся между двумя коаксиальными цилиндрами. Для устранения проскальзывания материала по стенкам измерительных поверхностей на них нанесены рифы. Наличие несорванных рифов на полимерных образцах и их хорошая адгезия к измерительным поверхностям показывают, что вязкое течение исследуемых полимеров проходило в условиях отсутствия скольжения. Контроль за температурой образца в процессе испытания осуществляли посредством термопары, вмонтированной в наружную измерительную поверхность. Точность поддержания температуры, при которой производили испытание, составляет $\pm 1^\circ$. Регистрацию величины деформации осуществляли двумя способами, визуально и автоматически с записью на диаграммной ленте потенциометра ЭПП-09М3. Ошибка в регистрации деформации сдвига не превышала $\pm 5\%$.

Кривые деформации сдвига бутадиен-стирольного блок-сополимера приведены на рис. 1, а, б. Здесь же показана кривая кинетики развития деформации (рис. 1, а, кривая 5) полибутадиенового каучука при 70° и напряжении сдвига 0,04 кГ/см². Внутри исследуемого интервала температур зависимости деформации сдвига от времени деформирования для бутадиен-стирольного блок-сополимера подчиняются линейному соотношению $\gamma = \dot{\gamma}t$, где $\dot{\gamma}$ – общая скорость развития деформации сдвига. Значение $\dot{\gamma}$ находили графическим методом по наклону линейного участка зависимости деформации от времени деформирования.

В работах [9] было высказано предположение, что при малых напряжениях сдвига и кратковременных деформациях в каучукоподобных полимерах вязкое течение не реализуется, так как вторичные узлы еще не разрушены. Однако такое предположение является справедливым не для всех полимеров. Для выяснения этого вопроса нами был поставлен опыт на пластометре плосконаралльного сдвига [10], работающем в режиме постоянных сдвиговых напряжений ($P=\text{const}$) и позволяющем произвести разделение высокоэластической и необратимой частей деформации. Необратимые деформации $\gamma_{\text{ост}}$, возникающие в процессе деформирования полимеров, измерялись после снятия заданного напряжения сдвига и последующей релаксации высокоэластической деформации $\gamma_{\text{в.е.}}$. Для большей уверенности в окончании восстановления образец дополнительно нагревали до более высоких температур, при этом убеждались, что величина остаточной деформации не изменялась. Остаточная деформация определялась из соотношения $\gamma_{\text{ост}} = \gamma - \gamma_{\text{в.е.}}$. Указанным способом было проведено разделение общей деформации γ на ее составляющие при различных величинах γ .

Экспериментальные зависимости необратимой деформации от времени деформирования бутадиен-стирольного блок-сополимера и полибутадиенового каучука при постоянных напряжениях сдвига 0,10 и 0,03 кГ/см², соответственно, приведены на рис. 1, в. Полученные опытные данные позволяют сделать вывод о том, что вязкое течение исследуемых полимеров наблюдается с начала деформирования. Необратимая деформация в исследуемом интервале деформаций (до 200%) линейно растет с увеличением времени деформирования для обоих полимеров. Следует отметить, что скорость развития остаточной деформации в бутадиен-стирольном блок-сополимере несколько больше в сравнении с полибутадиеновым каучуком. С ростом полной деформации соотношение между высокоэластической и вязкой составляющими меняется, причем доля необратимой становится больше доли высокоэластической. Остаточная деформация и время ее достижения растут при уменьшении величины напряжения сдвига [11]. К аналогичному

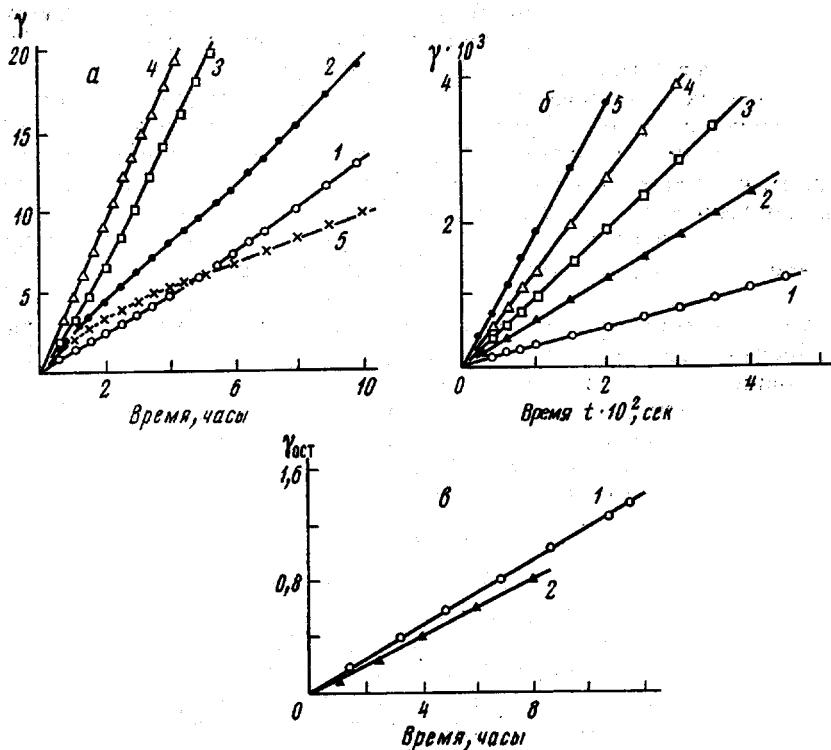


Рис. 1. Кривые деформации сдвига $\gamma(t)$ в зависимости от времени деформирования:
 а — бутадиен-стирольный блок-сополимер (60°) (1—4) и СКД (70°) (5); 1, 5 — 0,04; 2 — 0,06;
 3 — 0,08; 4 — 0,10 кГ/см²; б — бутадиен-стирольный блок-сополимер (110°): 1 — 0,02; 2 — 0,04;
 3 — 0,06; 4 — 0,08 и 5 — 0,10 кГ/см²; в — кривые накопления остаточной деформации $\gamma_{ост}$ бутадиен-стирольного блок-сополимера (1) и СКД (2): 1 — 0,10; 2 — 0,03 кГ/см² при 70°

выводу приходят в работах [12—14] при изучении процессов вязкого течения стереорегулярных полибутадиенов и ряда других полимеров. Поэтому при больших временах деформирования, с небольшой ошибкой макровязкость может быть определена через общую скорость деформации сдвига по уравнению $\eta = P/\dot{\gamma}$, где P — напряжение сдвига, заданное в процессе опыта.

Вблизи области температур размягчения полистирольных микроблоков характер развития деформации во времени при увеличении напряжения сдвига резко меняется (рис. 1, а, кривые 1—4). На начальных участках деформации сдвига $\gamma(t)$ наблюдается стадия неустановившегося процесса деформации с последующим переходом ее в установившийся процесс деформации [15]. Однако в отличие от кривых, известных из литературных данных [15], переход из одной стадии в другую происходит с уменьшением вязкости полимера.

Поскольку пространственная сетка неоднородна, то при приложении сдвигового напряжения различные узлы, роль которых выполняют микроблоки, будут нагружены неодинаково. При малых напряжениях и больших временах деформирования происходит постепенное разрушение перенапряженных узлов сетки. Это ведет к уменьшению вязкости течения при каждом постоянном напряжении сдвига и как следствие проявляется в увеличении скорости деформации сдвига. Уменьшение вязкости в ходе течения свидетельствует о том, что процессы разрушения превалируют над процессами восстановления структуры. Такое явление наблюдается вплоть до выхода на установившуюся стадию течения, где существует динамическое равновесие разрушенных и восстановленных микроблоков в единице времени. Вязкость при постоянном напряжении сдвига в диапазоне

0,04–0,08 кГ/см² уменьшается и является функцией степени деформирования или времени. При напряжении сдвига, равном пределу прочности физических узлов сетки, происходит разрушение всей структуры, и в этих условиях течение полимера начинается практически с момента приложения нагрузки (рис. 1, а, кривая 4). Для полибутадиенового каучука СКД наблюдается типичная кривая кинетики развития деформации сдвига [15]. По кривым кинетики развития деформации особенно отчетливо прослеживается характер влияния напряжения на вязкость полимеров. С ростом напряжения сдвига происходит прогрессирующее разрушение структуры, вследствие чего проявляется эффект уменьшения вязкости с напряжением.

В области температур размягчения полистирольных микроблоков и выше характер развития деформации остается неизменным во всем диапазоне напряжений сдвига. Тем не менее, и в этих температурных условиях действие напряжения проявляется ярко (рис. 1, б, кривые 1–5). Во всем исследованном диапазоне напряжений сдвига и при всех температурах (рис. 2, кривые 1–6) вязкость подчиняется экспоненциальному уравнению, предложенному ранее в работах одного из авторов [16]:

$$\eta = \eta_0 e^{-\alpha P}, \quad (1)$$

где η_0 – начальная вязкость при $P=0$, α – константа, не зависящая от температуры и для СБС-30 равная 2,4 см²/кГ. На этом же рисунке приведена кривая 7 зависимости логарифма вязкости от напряжения сдвига для полибутадиенового каучука СКД. Как видно, изменение вязкости с ростом напряжения сдвига для полибутадиенового каучука не подчиняется экспоненциальному уравнению (1).

Вязкостные свойства бутадиен-стирольных блок-сополимеров в сильной степени зависят от температуры, причем влияние температуры проявляется по-разному в зависимости от того, при каком напряжении сравниваются значения эффективной вязкости (рис. 3, кривые 1, 2). В исследованном интервале температур зависимость логарифма вязкости от обратной температуры нелинейна. Так как функция $\lg \eta = f(1/T)$ в исследованном интервале температур является криволинейной, то нами использовалось эмпирическое уравнение Аллена – Фокса [17]

$$\lg \eta = B + \frac{C}{T^m}, \quad (2)$$

где B , C и m – постоянные коэффициенты.

Для бутадиен-стирольного блок-сополимера B , найденное экстраполяцией на нуль обратной температуры (штриховая линия; рис. 3, кривые 1, 2), равно 0,6, а $m=6$.

Температурный коэффициент вязкости рассчитывается по методике, предложенной в [18], согласно уравнению

$$\frac{d \lg \eta}{d(1/T)} = \frac{U}{2,3R} \quad (3)$$

Температурная зависимость вязкости (рис. 3, кривые 3, 4) полибутадиенового каучука подчиняется уравнению

$$\eta = A e^{U/Rt} \quad (4)$$

Температурный коэффициент вязкости U , рассчитанный для полибутадиенового каучука СКД, составляет 5,6 ккал/моль, что совпадает с литературными данными [19]. Во всем исследованном диапазоне напряжений температурный коэффициент вязкости для бутадиен-стирольного блок-сополимера (рис. 4, а, кривые 1–5) и полибутадиенового каучука (рис. 3) практически не зависит от напряжения сдвига.

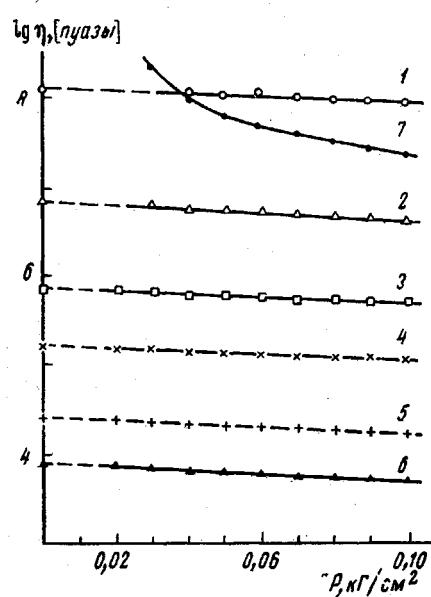


Рис. 2. Зависимости логарифма вязкости от напряжения сдвига при 60 (1), 70 (2), 80 (3), 90 (4), 100 (5), 110 (6) и 70° (7); 1-6 – СБС-30; 7 – СКД

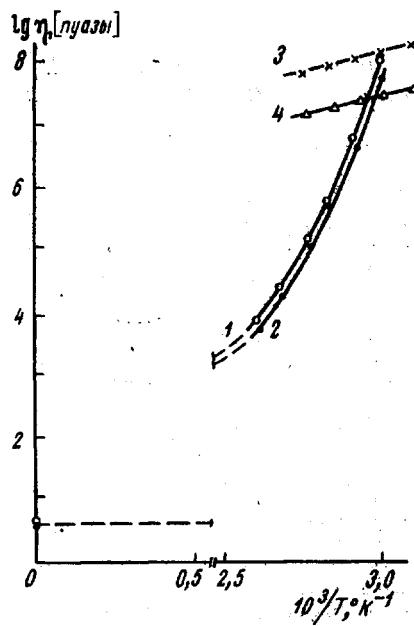


Рис. 3. Зависимости логарифма вязкости от обратной температуры при напряжениях сдвига $P=0,04$ (1, 3) и $0,10 \text{ kG}/\text{cm}^2$ (2, 4); 1, 2 – СБС-30; 3, 4 – СКД

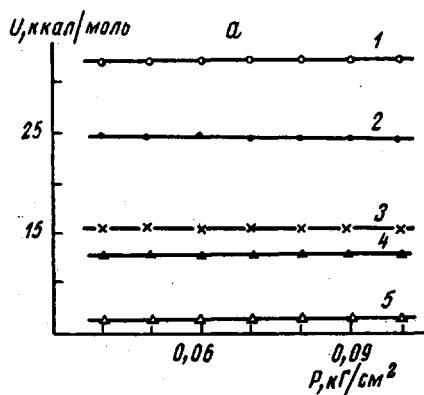
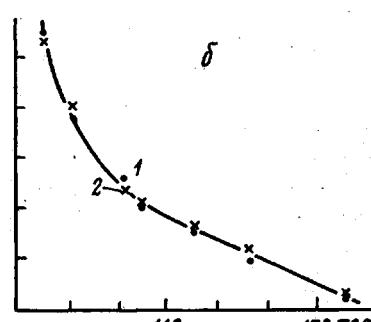


Рис. 4. Зависимости температурного коэффициента вязкости от напряжения сдвига СБС-30 при различных температурах: 1 – 60, 2 – 70, 3 – 100, 4 – 120, 5 – 180° (а) и при различных напряжениях сдвига: 1 – 0,04; 2 – 0,10 kG/cm^2 (б)



Однако если температурный коэффициент вязкости для полибутиадиенового каучука не зависит от температуры, то для бутадиен-стирольного блок-сополимера его значение меняется с температурой значительно и при низких температурах принимает значения (38 $\text{kcal}/\text{моль}$), близкие к термопластичному блоку [7], а при высоких температурах – значение для полибутиадиенового каучука. Внутри исследуемого интервала температур температурный коэффициент принимает промежуточные значения для обоих гомополимеров. Очевидно, столь быстрое уменьшение температурного коэффициента вязкости с ростом температуры связано с изменением механизма вязкого течения.

Бирский государственный педагогический институт
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
14 XI 1977

Литература

1. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 288.
2. G. Kraus, C. W. Childers, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1581, 1967.
3. G. Holden, E. T. Bishop, J. Polymer Sci., C26, 37, 1969.
4. А. Д. Слухин, В. А. Кузнецова, В. А. Лазбель, Высокомолек. соед., A15, 1523, 1973.
5. А. А. Коротков, Н. Ф. Ковалев, Г. Н. Петров, Е. А. Сидорович, Каучук и резина, 1967, № 12, 6.
6. K. R. Arnold, D. J. Meier, J. Appl. Polymer Sci., 6, 141, 1965.
7. R. I. Angelo, R. M. Ikeda, M. L. Wallach, Polymer, 14, 427, 1970.
8. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2121, 1967.
9. F. M. Бартенев, Л. Г. Глаухаткина, Высокомолек. соед., A10, 400, 1968; B12, 185, 1970; A14, 1333 1972; Механика полимеров, 1969, 970.
10. Д. М. Толстой, Коллоидн. ж., 10, 133, 1948.
11. Г. М. Бартенев, Н. П. Зогеев, Н. В. Ермилова, Механика полимеров, 1974, 618.
12. Г. В. Виноградов, А. Я. Мажкин, В. Г. Куличихин, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 181.
13. В. Д. Фихман, Б. В. Радушкевич, Г. В. Виноградов, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 9.
14. Б. В. Радушкевич, В. Д. Фихман, Г. В. Виноградов, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 24.
15. Г. М. Бартенев, Л. А. Бишницкая, Высокомолек. соед., 4, 751, 1964.
16. Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., 6, 2155, 1964; Пласт. массы, 1964, № 2, 20.
17. T. G. Fox, Y. R. Allen, J. Chem. Phys., 41, 344, 1964.
18. А. А. Тагер, Г. О. Богинник, В. Е. Древаль, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 296.
19. Г. М. Бартенев, В. В. Кузнецикова, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A11, 2172, 1969.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THREE-BLOCK BUTADIENE STYRENE BLOCK-COPOLYMER

Zoteev N. P., Bartenev G. M.

Summary

Rheological properties of butadiene styrene block-copolymer of the PS-polybutadiene-PS structure and those of industrial polybutadiene rubber have been studied within the ranges of shear stresses 0.02–0.10 kg/cm² and temperatures 60–110°C during long straining (to 5·10⁴ sec). It has been shown that a viscous flow is observed just from the starting moment of straining. For both polymers the flow is non-Newtonian. The viscosity logarithm vs. reverse temperature relationship is nonlinear for butadiene styrene block-copolymer that violates a possibility of using the Frenkel-Andrade equation to calculate the temperature coefficient of viscosity. Of the most convenience for describing the temperature relationship for butadiene styrene block-copolymer viscosity is the Allen—Fox equation. In distinct from polybutadiene elastomer, the coefficient of viscosity depends on temperature within the whole range of temperatures for butadiene styrene block-copolymer, but the temperature coefficient of viscosity is independent of shear stress for both the polymers.