

УДК 541.64:539.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ
ДЕФОРМИРОВАНИЯ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО
БЛОК-СОПОЛИМЕРА И КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ**

**Зотеев Н. П., Бартенев Г. М., Ермилова Н. В.,
Зотеева О. И.**

Изучена область переходных режимов деформирования трехблочного сополимера полистирола и полибутадиена строения полистирол – полибутадиен – полистирол и композиций на его основе. Установлено существование аномального характера предела сдвиговой прочности в исследованном диапазоне скоростей деформации сдвига и интервале температур. Показано, что наряду с процессами обратимого разрушения физической структуры происходит возникновение ориентированных структур, обусловленных возрастанием развития высокомодульной деформации полибутадиеновых цепей.

Исследования морфологии трехблочных бутадиен-стирольных сополимеров строения ПС–ПБ–ПС показывают, что для них характерна двухфазная структура [1–4], образующаяся вследствие несовместимости полистирольных и полибутадиеновых блоков [5].

Цепи ПБ образуют непрерывную эластомерную матрицу, состоящую из упорядоченной и неупорядоченной частей. Упорядоченная часть состоит из микрообъемов флуктуационного происхождения с относительно большими, но конечными временами жизни. Неупорядоченная часть состоит из свободных цепей и сегментов. Обе структурные составляющие – упорядоченная и неупорядоченная – находятся в статистическом равновесии, зависящем от температуры и внешних воздействий [6].

Концевые цепи ПС, агрегируя, образуют кинетически стабильные пространственные микроблоки (домены). Мерой стабильности таких микроблоков является время их жизни, которое зависит от температуры и других внешних факторов [6]. Микроблоки ПС, диспергированные в непрерывной эластомерной матрице, выполняют двоякую роль: роль физических узлов пространственной сетки блок-сополимера и роль частиц «активного» наполнителя, на поверхности которых адсорбируются цепи эластомера [2, 7].

Особенности молекулярного и надмолекулярного строения бутадиен-стирольных блок-сополимеров проявляются в их физических и реологических свойствах.

Реологические свойства блок-сополимеров бутадиена и стирола в стационарном режиме деформирования изучали в ряде работ [3, 8–10]. Однако остается невыясненным поведение блок-сополимеров в предстационарном режиме деформирования, хотя роль переходных процессов в общем комплексе вязкоупругих свойств существенна [11, 12].

В настоящей работе приведены результаты исследования переходных режимов деформирования бутадиен-стирольного блок-сополимера СБС-30 (содержание связанного стирола 30%) и шести композиций на его основе, различающихся весовым содержанием наполнителя – мела (0–50 вес. ч.) и пластификатора – масла ПН-6 (0–30 вес. ч.).

Блок-сополимер СБС-30 был синтезирован в Воронежском филиале ВНИИСК 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 ПВ: $M_{\text{ПС}}=2,25 \cdot 10^4$, $M_{\text{ПВ}}=10,5 \cdot 10^4$. Методом ИК-спектроскопии установлено, что полибутилденовые блоки сополимера содержат по 45% звеньев *цис*-1,4- и *транс*-1,4-конфигураций и 10% звеньев 1,2-присоединения. Плотность блок-сополимера, определенная дилатометрическим методом при 20°, оказалась равной 0,84 г/см³. Композиции готовили на вальцах при температурах 70–85° в течение 10 мин.

Исследование реологических свойств блок-сополимера и композиций на его основе в предстационарном режиме деформирования проводили на ротационном вискозиметре типа ППР-1 (модуль динамометра 5·10⁶ кГ·см·рад⁻¹ [13]), работающем в режиме постоянной скорости деформации сдвига ($\dot{\gamma}=\text{const}$), изменяющейся дискретно в диапазоне 1,2·10⁻²–50,0 сек⁻¹ и интервале температур 50–130°. Деформация полимера осуществлялась в зазоре, образованном внешней разъемной цилиндрической поверхностью и биконическицилиндрическим ротором. Для устранения проскальзывания исследуемого полимера при деформировании на внутренней поверхности внешнего цилиндра и роторе нанесены рифы. Наличие несорванных рифов на полимерных образцах после испытания и их хорошая адгезия к измерительным поверхностям показывают, что деформирование исследуемых блок-сополимера и композиций на его основе проходило в условиях отсутствия скольжения.

На рис. 1 приведены зависимости напряжения сдвига P от величины деформации сдвига γ блок-сополимера при 70° и одной композиции на его основе (мел – 0 вес. ч., масло ПН-6 – 20 вес. ч.) * при двух температурах и различных скоростях сдвига. Как видно, полученные зависимости $P(\gamma)$ существенно различаются по своему характеру.

При скоростях сдвига 1,2·10⁻²–0,2 сек⁻¹ наблюдаются типичные зависимости [14–16] напряжения сдвига от скорости деформации (рис. 1, *a*, кривые 1–5; рис. 1, *b*, *c*, кривые 1, 2; ось абсцисс – верхняя шкала деформаций). Однако максимуму напряжения на кривых $P(\gamma)$ блок-сополимера соответствует одинаковое значение деформации ($\approx 300\%$), тогда как для композиций максимум напряжения смещается в сторону больших значений деформации с увеличением скорости сдвига. После перехода через максимум ветви кривых $P(\gamma)$, соответствующие области структурной релаксации, плавно переходят в ветви установившихся режимов течения, отражающие равновесное состояние материала. С повышением скорости сдвига величина деформации $\gamma_{\text{уст}}$, отвечающая переходу в режим установившегося течения, линейно растет (в координатах $\lg \gamma_{\text{уст}} - \lg \dot{\gamma}$) во всем интервале температур исследования.

При скоростях деформации сдвига 3,1–50,0 сек⁻¹ в предстационарной области деформирования на зависимостях $P(\gamma)$ (рис. 1, *a*, кривые 6–9; рис. 1, *b*, кривые 3–5; ось абсцисс – нижняя шкала деформаций) отчетливо выражены два максимума, причем второй максимум проявляется в интервале деформаций 10⁴–10⁵%. Аналогичные зависимости $P(\gamma)$ наблюдали для растворов полимеров [17] и эластомеров [18]. С возрастанием скорости сдвига первый максимум на кривых $P(\gamma)$ смещается (линейно в координатах $\gamma - \lg \dot{\gamma}$) в область больших значений деформации. Следует отметить, что восходящая ветвь кривых $P(\gamma)$ композиций сильнее отклоняется от оси ординат в сравнении с аналогичными зависимостями блок-сополимера. Положение второго максимума, ширина его и максимальное напряжение зависят как от скорости деформации, так и от температуры опыта. При каждой фиксированной температуре опыта с увеличением скорости деформации высота второго максимума растет и он сдвигается влево. Однако смещение второго максимума происходит значительно для блок-сополимера.

Повышение температуры (до 80° для блок-сополимера и до 60° для композиций) также ведет к смещению второго максимума в сторону меньших деформаций, что может быть обусловлено увеличением подвижности ки-

* Аналогичные зависимости $P(\gamma)$ наблюдаются и для остальных пяти композиций блок-сополимера.

нетических единиц с ростом температуры. Введение пластификатора в блок-сополимер приводит к вырождению второго максимума на зависимостях $P(\gamma)$ при 70° (рис. 1, б, кривые 3–5). Аналогичные явления происходят и при повышении температуры (выше 80° для блок-сополимера и выше 60° для композиций).

Основываясь на модели строения трехблочных бутадиен-стирольных сополимеров, можно предположить, что в начальный период деформирования (при скоростях сдвига $1,2 \cdot 10^{-2} - 0,2 \text{ сек}^{-1}$) развиваются процессы ориентации и вытягивания полибутадиеновых микроблоков и незначительное ориентирование полистирольных микроблоков в направлении действия внешней силы. Поскольку пространственная сетка блок-сополимера неоднородна, то при достижении определенной степени деформации ($\approx 300\%$) структурные элементы его будут нагружены в различной степени. Поэтому максимальному напряжению P_{\max} — пределу сдвиговой прочности [19] — отвечает разрушение наиболее слабых перенапряженных полибутадиеновых упорядоченных областей, играющих роль физических узлов пространственной сетки. Пластификация блок-сополимера уменьшает эффективность межмолекулярного взаимодействия, облегчает «холодное течение» полистирольных микроблоков и повышает скорость протекания релаксационных процессов [20]. Очевидно, смещение предела сдвиговой прочности композиций в сторону больших значений деформации обусловлено комплексом всех этих процессов. Во всем интервале температур исследования в данном диапазоне скоростей переход блок-сополимера и композиций на его основе в установившийся режим течения происходит со слабо разрушенной исходной надмолекулярной структурой (рис. 2). Следует отметить, что степень изменения исходной структуры у композиций несколько выше в сравнении с блок-сополимером.

При скоростях сдвига $3,1 - 50,0 \text{ сек}^{-1}$ на начальных стадиях процесса деформации (линейный участок зависимостей $P(\gamma)$) протекает полная ориентация как полибутадиеновых, так и полистирольных микроблоков. Затем начинается разрушение надмолекулярной структуры в полимере. После перехода через предел сдвиговой прочности одновременно с процессами структурной релаксации развиваются процессы ориентации и образования ориентированной надмолекулярной структуры [18, 21], обусловленные возрастанием развития высокоэластической деформации полибутадиеновых цепей. Эти процессы приводят к возникновению второго максимума на кривых зависимости напряжения от деформации сдвига.

Введение пластификатора в блок-сополимер снижает температуру стеклования полистирольных блоков и, следовательно, увеличивает их подвижность и повышает способность микроблоков к деформированию. В связи с этим можно предположить, что отсутствие второго максимума на зависимостях $P(\gamma)$ в заданном диапазоне скоростей при 70° (рис. 1, б, кривые 3–5) обусловлено уменьшением «жесткости» полистирольных микроблоков и недостижением тех значений высокоэластической деформации, при которых могли бы возникнуть ориентированные надмолекулярные структуры. Очевидно, что температурно-деформационная область, в которой проявляется второй максимум, может быть обнаружена в этом случае путем увеличения скорости сдвига (что выше возможности прибора) при постоянной температуре, либо понижением температуры опыта до той, при которой подвижность полистирольных блоков будет «заморожена», а микроблоки вследствие этого будут «жесткими» узлами сетки. Действительно, в заданном интервале скоростей сдвига с понижением температуры исследования до 50° на зависимостях $P(\gamma)$ отчетливо проявляется второй максимум (рис. 1, в, кривые 3–5).

Переход через второй максимум сопровождается разрушением образованной в процессе деформации ориентированной надмолекулярной структуры. Разрушение идет тем глубже и тем дальше, чем выше скорость деформации сдвига (рис. 2). С ростом температуры исследования влияние

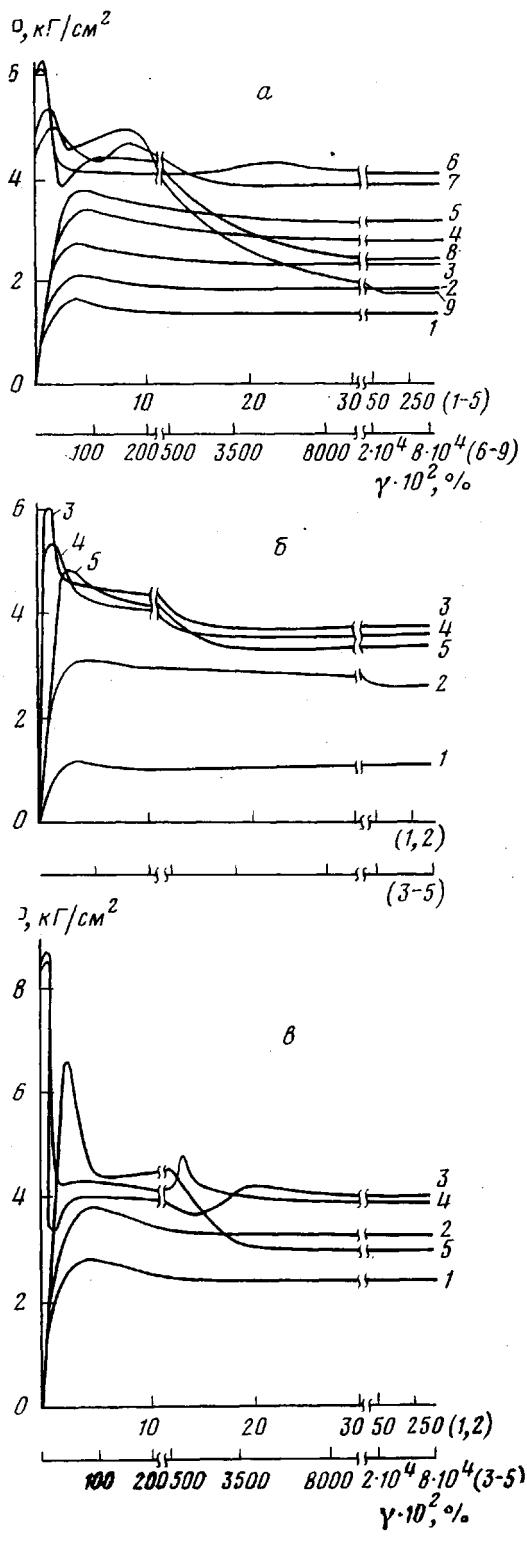


Рис. 1

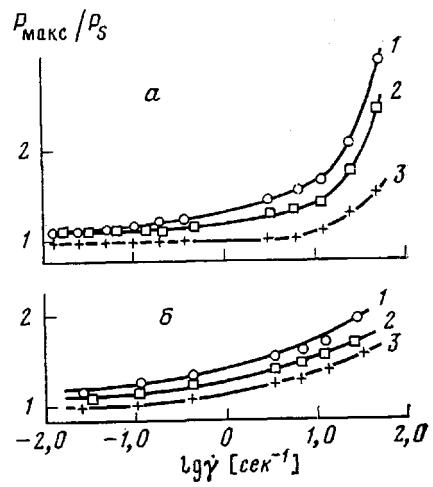


Рис. 2

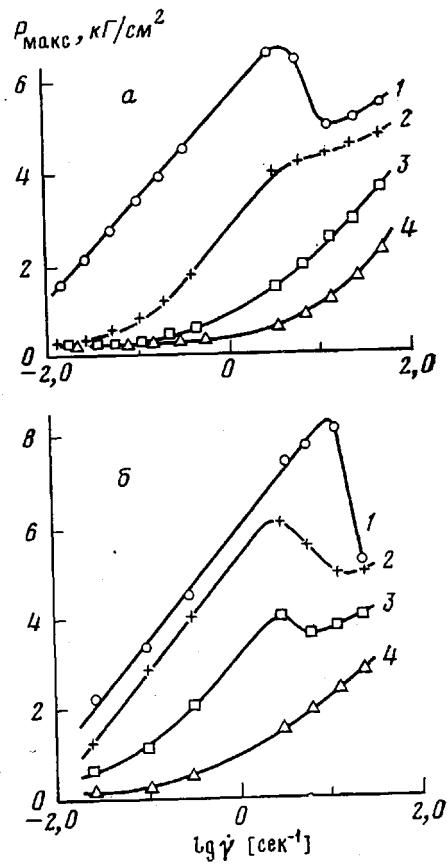


Рис. 3

скорости деформирования на изменение исходной структуры уменьшается. Основным фактором, приводящим к изменению исходной надмолекулярной структуры, является температура. Под влиянием энергии теплового движения полистирольные физические узлы пространственной сетки почти полностью разрушаются (рис. 2, кривые 3).

В области температур 70–90° для непластифицированного и 50–80° для пластифицированного блок-сополимера, когда полистирольные микроблоки еще не полностью разрушены, предел сдвиговой прочностиносит аномальный характер (рис. 3, а, кривые 1, 2; рис. 3, б, кривые 1–3). Явление аномального поведения предела сдвиговой прочности может быть объяснено, если принять во внимание, что полистирольные микроблоки помимо роли физических узлов пространственной сетки выполняют функцию «активного» наполнителя, расширяющего число типов связей в полимере. Действительно, между цепями эластомера, адсорбированными на поверхности «активного» наполнителя, и наполнителем возникают связи, имеющие прочность, промежуточную между прочностью химических и межмолекулярных связей в цепях полибутадиеновой фазы. Поскольку пространственная сетка сополимера построена нерегулярно, то в процессе деформации при относительно высоких скоростях сдвига в некоторых структурных элементах сетки возникают значительные перенапряжения. Если возникшие перенапряжения превышают силы сцепления цепей эластомера с наполнителем, то произойдет отрыв напряженных цепей и они разгрузятся. Таким образом, в результате такого релаксационного акта [22] предел сдвиговой прочности бутадиен-стирольного блок-сополимера понижается.

Бирский государственный педагогический
институт

Поступила в редакцию
30 XI 1978

Институт физической химии АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Kraus, C. W. Childers, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 11, 1581, 1967.
2. G. Holden, E. T. Bishop, J. Polymer Sci., C 26, 37, 1969.
3. А. Д. Слухин, В. А. Кузнецова, В. А. Лазбень, Высокомолек. соед., A15, 1523, 1973.
4. А. А. Коротков, Н. Ф. Ковалев, Г. Н. Петров, Е. А. Сидорович, Каучук и резина, 1967, № 12, 6.
5. K. R. Arnold, D. J. Meier, J. Appl. Polymer Sci., 6, 141, 1965.
6. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 288.
7. П. И. Зубов, Т. А. Андрющенко, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A19, 2738, 1977.
8. R. I. Angelo, R. M. Ikeda, M. L. Wallach, Polymer, 14, 427, 1970.
9. G. Kraus, J. T. Gruver, J. Appl. Polymer Sci., 11, 2121, 1967.
10. Н. П. Зотеев, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., A20, 1781, 1978.
11. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 154, 1421, 1964.

Рис. 1. Зависимости напряжения сдвига P от деформации γ :

a — непластифицированный бутадиен-стирольный блок-сополимер (70°): 1 — $1,2 \cdot 10^{-2}$; 2 — $2,5 \cdot 10^{-2}$; 3 — $5 \cdot 10^{-2}$; 4 — 0,1; 5 — 0,2; 6 — 3,1; 7 — 6,0; 8 — 25,0; 9 — $50,0 \text{ сек}^{-1}$; 6, 8 — пластифицированный бутадиен-стирольный блок-сополимер (соответственно 70 и 50°): 1 — $2,5 \cdot 10^{-2}$; 2 — 0,1; 3 — 3,1; 4 — 6,0; 5 — $12,4 \text{ сек}^{-1}$ (цифры в скобках у шкал деформаций соответствуют номерам кривых)

Рис. 2. Зависимости отношения предела сдвиговой прочности P_{\max} к напряжению сдвига P_s в режиме установившегося течения от логарифма скорости деформации $\lg \dot{\gamma}$:

a — непластифицированный СВС-30: 1 — 70, 2 — 90, 3 — 130°; 6 — пластифицированный СВС-30: 1 — 70, 2 — 80, 3 — 100°

Рис. 3. Зависимости предела сдвиговой прочности P_{\max} от логарифма скорости деформации $\lg \dot{\gamma}$:

a — непластифицированный СВС-30: 1 — 70, 2 — 90, 3 — 110, 4 — 130°; 6 — пластифицированный СВС-30: 1 — 60, 2 — 70, 3 — 80, 4 — 100°

12. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, О. С. Хватова, А. С. Морозов, Высокомолек. соед., Б10, 825, 1968.
 13. Н. Н. Данилкин, И. Ф. Канавец, Пласт. массы, 1969, № 5, 71.
 14. Г. М. Бартенев, З. Г. Поварова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1350, 1964.
 15. А. Я. Малкин, Б. В. Ярлыков, Г. В. Виноградов, Сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 148.
 16. И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов, Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов, «Машиностроение», 1967, стр. 64.
 17. А. А. Трапезников, Т. И. Коротина, Докл. АН СССР, 201, 1402, 1974.
 18. Г. М. Бартенев, Ж. С. Суздальницкая, Н. В. Ермилова, Механика полимеров, 1973, 350.
 19. Г. В. Виноградов, И. М. Белкин, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 369, 1963.
 20. Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., 4, 1528, 1962.
 21. G. M. Bartenew, Plaste und Kautschuk, 17, 727, 1970.
 22. А. П. Александров, Ю. С. Лазуркин, Докл. АН СССР, 45, 308, 1944.
-

**THE STUDY OF PRESTATIONARY DEFORMATIVE REGIMES OF
BUTADIENE-STYRENE BLOCK-COPOLYMER AND OF THE COMPOSITIONS
ON ITS BASIS**

Zoteyev N. P., Bartenev G. M., Yermilova N. V., Zoteyeva O. I.

Summary

The region of transitional deformative regimes has been studied for the three-block styrene-butadiene copolymer of the structure: polystyrene — polybutadiene — polystyrene as well as for the compositions on its basis. It was ascertained that within the range of shear rates and temperatures under study, the shear strength has an anomalous character. It was shown that along with the processes of reversible degradation of a physical structure the oriented structures arise conditioned by growing development of elastic deformations of polybutadiene chains.