

УДК 541.64:532.155:547 (538.148+315.2)

**ОСОБЕННОСТИ РЕОЛОГИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ РАСТВОРОВ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И БУТАДИЕНА ТИПА АБ**

*Болотникова Л.С., Бельникович Н.Г., Евсеев А.К.,
Панов Ю.Н., Френкель С.Я.*

Изучены зависимости вязкости от градиента скорости и модуля упругости G' и динамической вязкости η' от частоты для растворов двухблочных сополимеров стирола и бутадиена в декалине и тетралине при 25° в интервале концентраций от 0,05 до 50 г/дл. Наблюдаемые эффекты по псевдоупругости и аномальным частотным зависимостям G' объясняются с позиций образования макросетки сегрегированных доменов ПС, неустойчивой по отношению к воздействию поля градиента скорости. В тетралине («хорошем» растворителе для обоих блоков сополимера) эффект связан с термодинамической несовместимостью блоков. В декалине (θ -растворителе для ПС) при комнатной температуре наблюдается усиление эффекта за счет избирательного действия растворителя.

Широкий интерес к сополимерам на основе выпускаемых промышленностью мономеров обусловлен тем, что этим материалам присущее существенное отклонение механических и термодинамических характеристик от аддитивных [1] за счет особенности их структурной организации. Наиболее ярко специфика структуры, исследование которой в последнее время уделяется большое внимание в литературе [2, 3], проявляется у двух- и трехблочных сополимеров. Основной чертой структуры является способность к образованию так называемых суперрешеток. Однако для более глубокого понимания причин специфики их структуры и поведения в конденсированном состоянии можно привлечь сведения по анализу вязких и вязкоупругих характеристик расплавов и растворов блок-сополимеров, особенно растворов в избирательно действующих растворителях. И если реологическое поведение расплавов изучено довольно подробно [4, 5], то относительно растворов этого сказать никак нельзя. Прежде всего исследования проводились в области концентраций растворов, где вязкость при низких градиентах скорости остается ньютоновской [6]. В случае же применения смешанных растворителей одним из компонентов, как правило, выбирали осадитель для ПС-блоков [7, 8], что ограничивало возможности метода исследования. Анализ же вязкоупругих характеристик подобного рода систем вообще не проводился, хотя именно он может дать полезную информацию для решения поставленной задачи.

В нашей работе изучены градиентные зависимости напряжения сдвига и частотные зависимости вязкоупругих характеристик растворов двухблочных сополимеров стирола и бутадиена в декалине, являющемся θ -растворителем для ПС-блоков при комнатной температуре и в тетралине — термодинамически хорошем растворителе для обоих блоков сополимера в широком диапазоне концентраций растворов. Проведенное исследование позволяет однозначно утверждать, что блок-сополимерные системы могут быть отнесены к категории макросетчатых (суперрешеточных), аналогичных наполненным системам.

В качестве объекта исследования был выбран двухблочный сополимер стирола и бутадиена с молекулярной массой полистирольного блока $2 \cdot 10^4$ и полибутадиено-вого – $2,8 \cdot 10^4$. Характеристическая вязкость сополимера в декалине при 25° составляет 0,63 и в тетралине – 0,68 дл/г.

Вязкие и вязкоупругие характеристики растворов сополимера оценивали на реовискозиметре ПИРСП [9], с рабочим узлом конус – плоскость при радиусе конуса 2 см и угле при вершине конуса $179^\circ 02'$. Исследование проводили при 25° в интервале концентраций растворов от 0,05 до 50 г/дл, градиентах скорости от 10^{-2} до $6 \cdot 10^2$ с $^{-1}$ (непрерывное деформирование) и круговых частотах от 10^{-2} до 10 с $^{-1}$.

При концентрациях до 21 г/дл растворы сополимера как в декалине, так и в тетралине обнаруживают ньютоновскую область течения. Зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов (за вычетом вязко-

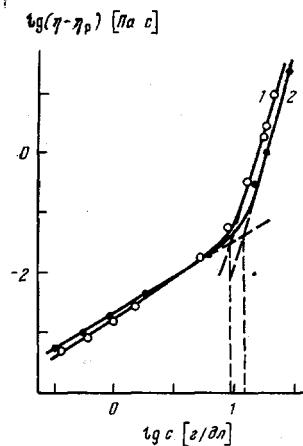


Рис. 1

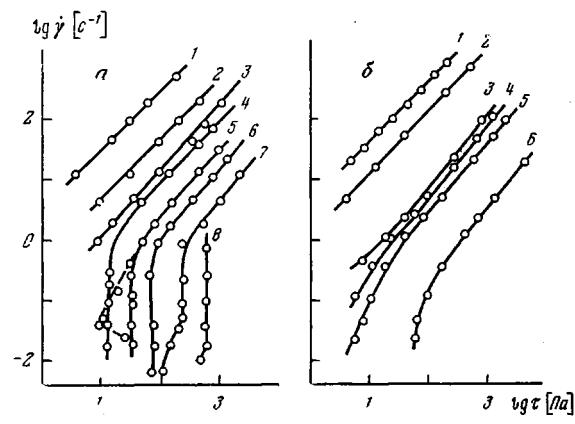


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость ньютоновской вязкости растворов блок-сополимеров при 25° в декалине (1) и тетралине (2). η_p – вязкость растворителя

Рис. 2. Зависимость градиента скорости от напряжения сдвига у растворов блок-сополимеров в декалине (а) и тетралине (б) при различных концентрациях:

а: 1 – 13,8; 2 – 18,1; 3 – 20,7; 4 – 23,2; 5 – 27,3; 6 – 30,0; 7 – 34,0 и 8 – 40,3 г/дл; б: 1 – 13,4; 2 – 18,0; 3 – 24,2; 4 – 30,0; 5 – 34,0 и 6 – 45 г/дл

сти растворителя, поскольку использованные растворители высоковязкие [10]) от концентрации в двойных логарифмических координатах имеет характерный для полимерных систем вид (рис. 1). В декалине и тетралине при концентрациях 9 и 12 г/дл соответственно достигаются условия образования флюктуационной пространственной сетки переплетений макромолекул, регистрируемые по резкому изменению наклона прямых на анализируемых графиках. Надо полагать, что ответственными за эту сетку переплетений являются полибутадиеновые цепи, для расплавов которых значение молекулярной массы между узлами сетки $M_c = 5600$, т. е. ниже, чем собственные молекулярные массы полибутадиеновых последовательностей ($2,8 \cdot 10^4$). Значение же M_c для ПС составляет $3 \cdot 10^4$, что выше, чем молекулярная масса полистирольных последовательностей ($2 \cdot 10^4$). Это означает, что сетка переплетений из ПС-цепей образоваться не может. Эффект предпочтительного взаимодействия ПС-звеньев друг с другом в плохом растворителе (декалине) приводит лишь к смещению критической концентрации образования сетки в сторону меньших концентраций.

Для растворов в декалине при концентрации > 21 г/дл в узкой области (до 23 г/дл) происходит резкое изменение свойств системы. Прежде всего она приобретает свойства псевдопластичности, характеризуемые пределом текучести (рис. 2, а), наблюдаемом и у расплавов трехблочных сополимеров [4]. При обсуждении поведения псевдопластического тела необходимо отметить условность величины градиента скорости для вертикального участка кривых $\lg \dot{\gamma} - \lg \tau$ (τ – напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ – градиент

скорости), поскольку течение растворов в этих условиях (в истинном смысле этого слова) отсутствует.

Наличие двух вертикальных участков на зависимости, соответствующей концентрации 34 г/дл, по-видимому, связано с наложением процессов течения с постепенным разрушением структуры и проскальзыванием системы относительно измерительных плоскостей. За предел текучести принимается напряжение, соответствующее правому вертикальному участку кривой.

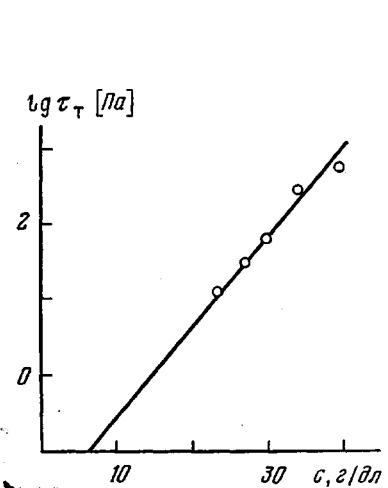


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационная зависимость величины предела текучести у растворов блок-сополимеров в декалине

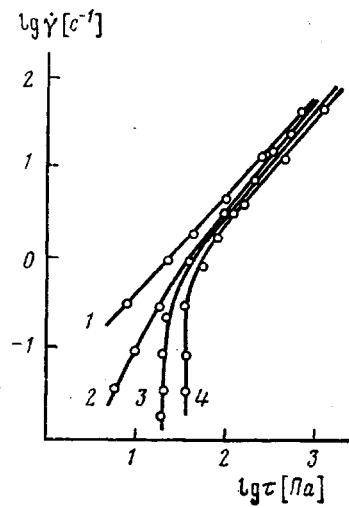


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость градиента скорости от напряжения сдвига для растворов блок-сополимеров в тетралине (1) смеси тетралина с декалином в объемном соотношении 50:50 (2) и 75:25 (3), а также в декалине (4)

Интересно отметить, что начальные признаки псевдопластичности наблюдаются и у растворов сополимеров в тетралине, но при концентрации 45 г/дл (рис. 2, б).

Кроме предела текучести растворам сополимеров СБ в декалине присуще ярко выраженное тиксотропное поведение (см. также работу [11]), которое проявляется в необратимости хода кривых: нарастание — снижение градиента скорости (рис. 2, а, кривая 5). Если при завершении такого цикла (указано пунктиром) продолжить длительное деформирование системы при очень низких градиентах скорости, то уровень структурной организации ее практически возвращается к тому, который существовал до начала деформирования.

Значение предела текучести возрастает с повышением концентрации раствора. Если же проэкстраполировать зависимость предела текучести от концентрации на нулевое значение предела текучести, то можно получить критическую концентрацию (6 г/дл), при которой в системе возникает уровень структурной организации повышенного порядка (рис. 3), обусловленный взаимодействиями ПС-блоков. Обнаружить этот порядок при анализе концентрационной зависимости вязкости (рис. 1) не представляется возможным, поскольку в этой области концентраций он исчезает под действием очень низких градиентов скорости.

Очевидно, что возникновение высокого уровня структурированности системы сополимер — декалин связано с сегрегированием блоков ПС. Повышение термодинамического качества растворителя относительно ПС за-

счет введения в него второго компонента — тетралина — приводит у эквивалентных концентрированных растворов к постепенному вырождению эффекта возникновения предела текучести (рис. 4). Это позволяет однозначно утверждать, что в рассматриваемой системе существует микросетка с узлами, образованными сегрегированными доменами ПС.

Проявление же предела текучести у системы сополимер — тетралин (который является «хорошим» растворителем для обоих компонентов сополимера) связано с термодинамической несовместимостью отдельных

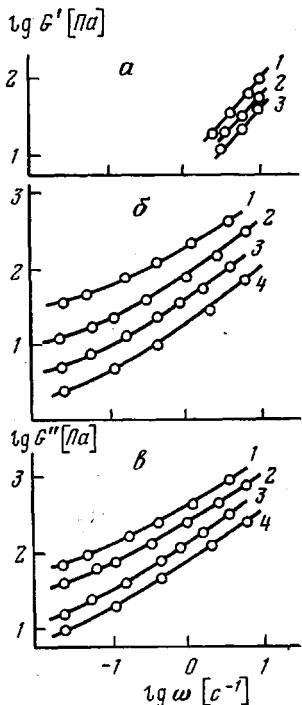


Рис. 5

Рис. 5. Частотная зависимость динамического модуля упругости (*α*, *β*) и модуля потерь (*γ*) у растворов блок-сополимеров в декалине при концентрациях 20,7 (*α*) и 23,2 г/дл (*β*, *γ*) и амплитудных значениях деформации $7,1 \cdot 10^{-2}$ (1); $0,246$ (2); $0,5$ (3) и $1,03$ отн. ед (4)

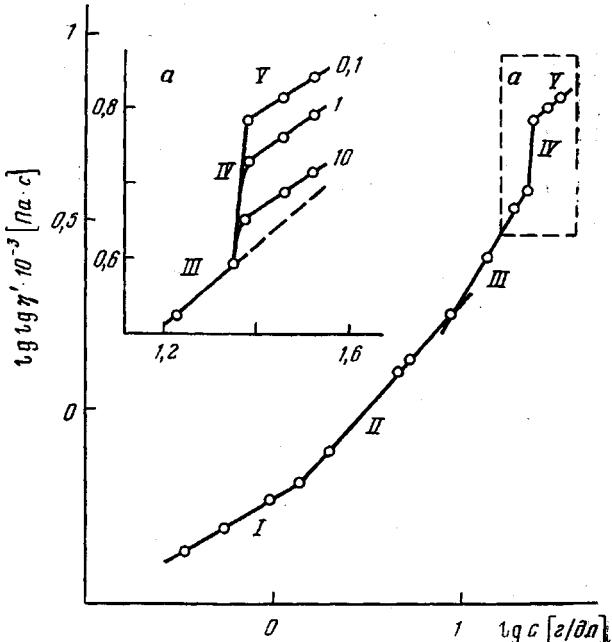


Рис. 6

Рис. 6. Концентрационная зависимость динамической вязкости у растворов блок-сополимеров в декалине при круговой частоте $0,1 \text{ c}^{-1}$ или при различных частотах, указанных цифрами у кривых (*a*); амплитудное значение деформации $7,1 \cdot 10^{-2}$ отн. ед

блоков, проявляющейся даже в общем растворителе. Естественно, что в этом случае эффект возникает при значительно больших концентрациях (рис. 2, б). Наблюдаемое поведение растворов сополимеров аналогично поведению наполненных систем, в частности саженаполненных полизобутиленов [12], у которых сетка дополнительных физических взаимодействий формируется сажевыми частицами.

Особенности поведения растворов сополимеров при достижении критических концентраций образования сетки сегрегированных доменов не менее ярко проявляются также и в режиме периодического деформирования системы. Для концентраций ниже критических (21 г/дл) у растворов сополимеров в декалине значение динамического модуля G' пропорционально ω^2 (ω — круговая частота), как это следует из рис. 5, *α*, а модуль потерь G'' пропорционален ω при всех исследованных амплитудах деформирования, как у обычных растворов и расплавов гомополимеров, хотя

абсолютное значение G' все же зависит от амплитуды деформирования (область нелинейной вязкоупругости).

При превышении критической концентрации (от 23 г/дл) у растворов сополимеров обнаруживается резко выраженное влияние амплитуды деформирования (при $\omega=3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ изменение амплитуды колебаний в 15 раз приводит к изменению величины G' в 17 раз) на значения G' и G'' (рис. 5, б, в). Однако, как показывает эксперимент, нарушение линейности режима деформирования не сопровождается искажениями синусоидальной формы временной зависимости амплитуды регистрируемых колебаний. Это связано с тем, что в течение первых циклов нагружения, особенно при низких частотах, в системе происходит разрушение части связей (или «сшивок»), деформация которых превосходит предел упругости. Вследствие этого в растворе достигается квазиравновесное состояние, которое можно описать в терминах «квазилинейности». Именно это позволяет при расчете компонент комплексного модуля пользоваться соотношениями, предлагаемыми теорией линейной вязкоупругости [13].

В нелинейной области деформирования перестают быть справедливыми соотношения $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$ подобно тому, как это происходит при спшивании системы химическими связями или при ее наполнении [14].

У реальных наполненных систем величина G' интенсивно уменьшается с повышением амплитуды колебаний, а G'' проходит через слабый максимум и затем постепенно возрастает [14]. В рассматриваемых системах G'' также уменьшается с повышением амплитуды колебаний, но значительно медленнее, чем G' . Более того, при малых амплитудах деформирования для растворов с концентрацией >30 г/дл значения G' больше, чем G'' (система характеризуется повышенной упругостью), а при больших амплитудах, наоборот, значения G'' больше G' (система утрачивает большую часть своей упругости). Такая амплитудная зависимость свойств системы связана с разрушением пространственной сетки, обусловленной сегрегированными ПС-доменами.

Наиболее наглядно весь процесс структурирования системы при повышении концентрации полимера иллюстрируется, если представить концентрационную зависимость динамической вязкости в координатах, предложенных Палковым [15], $\lg \eta$ от $\lg c$ (рис. 6). Отметим, что часть кривой, относящейся к разбавленным растворам, построена в предположении, что $\eta' = \eta$. Это возможно потому, что в области промежуточных концентраций соблюдается условие $\eta' = \eta$.

Наблюдаемая картина, по-видимому, может быть интерпретирована следующим образом. Область I на рис. 6 соответствует разбавленным растворам. При достижении концентрации c_{kp1} система переходит в умеренно концентрированное состояние (область II) [16]. При этом условия перехода соответствуют критерию Дебая, согласно которому $[\eta]c_{kp1}=1$ ($[\eta]=0,63$ дЛ/г и $c_{kp1}=1,58$ г/дл). При достижении c_{kp2} система переходит в концентрированное состояние, в котором образуется сетка переплетений микромолекулярных цепей (полибутадиеновых). И наконец, при достижении c_{kp3} происходит кооперативный переход, связанный с образованием пространственной сетки сегрегированных ПС-доменов, наложенной на сетку переплетений макромолекул. Расчет показывает, что тангенс угла наклона кривой в области перехода (область IV) достигает очень высокого значения (~40). Область V соответствует полностью структурированной системе. Следует отметить, что рассматриваемая кривая соответствует конечному значению частоты измерений, поскольку структурированная система не имеет области ньютонаского течения.

Эффект «силового» разрушения сетки, обусловленной присутствием сегрегированных доменов ПС, можно иллюстрировать данными рис. 6, а. По мере увеличения частоты измерений при концентрациях растворов, соответствующих области V, динамическая вязкость постепенно снижается. Правда, полное разрушение сетки в динамическом режиме осущест-

вить не удалось из-за ограниченных возможностей прибора, который позволяет проводить измерения лишь до частоты 10 c^{-1} . Однако надо полагать, что при дальнейшем повышении частоты (так же как и амплитуды деформирования) может произойти полное разрушение структуры, обусловленной сеткой сегрегированных доменов ПС, и концентрационная зависимость вязкости примет вид, указанный на рис. 6, α пунктиром.

Одним из существенных параметров, определяющих вязкоупругие характеристики полимерной системы, является амплитуда максимальной скорости деформации $\dot{\gamma}_{\max} = \gamma_0 \cdot \omega$, где γ_0 — амплитудное

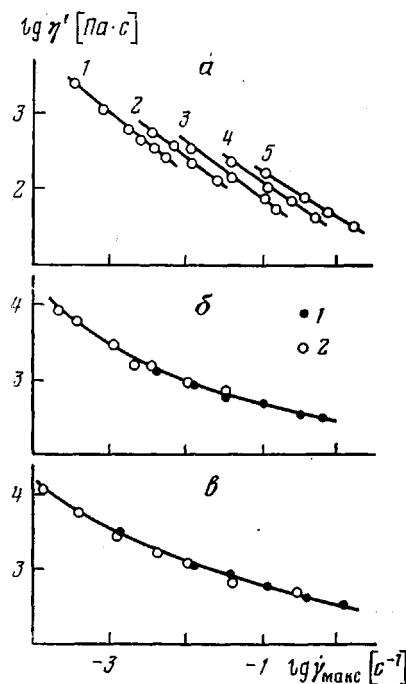


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость динамической вязкости от амплитудного значения скорости деформации у растворов блок-сополимеров в декалине при концентрациях 27,3 (а) и 30 г/дл (б) и в тетралине при концентрации 45 г/дл (в)

α — в качестве параметра взята частота: 0,03 (1); 0,3 (2); 1,0 (3); 3,2 (4) и 10 c^{-1} (5); б, в — в качестве параметра взято амплитудное значение деформации $7,4 \cdot 10^{-1}$ (1) и $7 \cdot 10^{-2}$ отн. ед (2)

Рис. 8. Зависимость тангенса угла механических потерь от амплитудного значения деформации у растворов блок-сополимеров в декалине при частоте $7,7 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ для концентраций 20,7 (1); 23,2 (2); 27,3 (3); 30,0 (4)

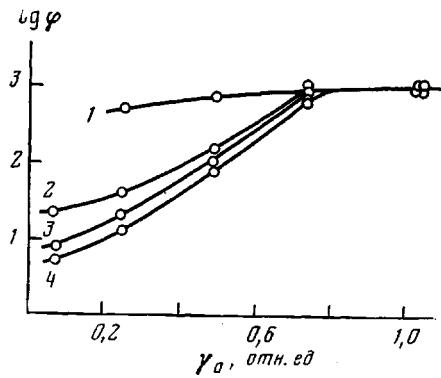


Рис. 8

значение деформации [17]. В нелинейной области деформирования при концентрациях, незначительно превышающих $c_{\text{крз}}$, динамическая вязкость убывает с ростом $\dot{\gamma}_{\max}$, причем кривые, соответствующие различным частотам, не укладываются на одну обобщенную кривую (рис. 7, а). Однако при концентрациях порядка 30 г/дл и выше функция $\eta'(\dot{\gamma}_{\max})$ перестает быть частотно зависимой (рис. 7, б), так же как у растворов сополимера в тетралине (рис. 7, в), где вообще не наблюдается частотная зависимость функции $\eta'(\dot{\gamma}_{\max})$ ни при каких концентрациях. По-видимому, различие в двух системах связано с тем, что в избирательно действующем растворителе (декалине) эффект сегрегирования вначале главным образом определяется избирательной сольватацией (область концентраций от 23 до 30 г/дл) и лишь при высоких концентрациях — несовместимостью отдельных блоков сополимера. В тетралине же работает лишь эффект несовместимости. Различие уровней нелинейности поведения систем следует отнести к различиям в интенсивности энергетического взаимодействия ПС-блоков в двух рассматриваемых случаях.

Возникновение нелинейных эффектов наглядно проявляется и в амплитудной зависимости тангенса угла динамических механических потерь (рис. 8) при различных концентрациях растворов. При концен-

рациях ниже критических $\tan \phi$ очень слабо зависит от амплитудного значения деформации и, наоборот, при концентрациях выше критической возникает резкая амплитудная зависимость, конечно, в области малых амплитуд, пока сетка сегрегированных доменов еще не разрушена. Естественно, что эта зависимость постепенно вырождается по мере разрушения сетки.

Для определения характеристик, соответствующих линейной области деформирования, значение компонент комплексного модуля экстраполировалось на нулевое значение амплитуды деформирования (рис. 9, а, в).

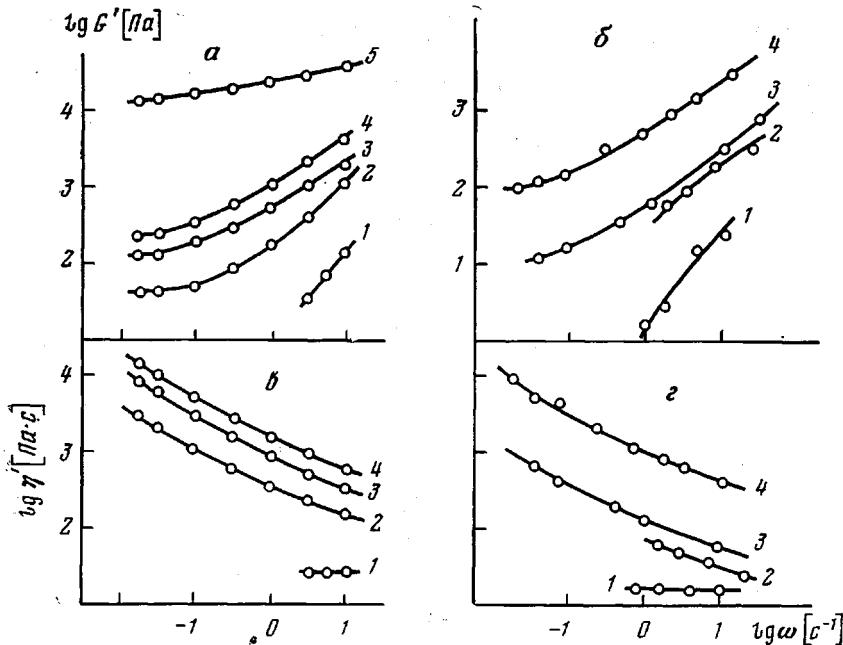


Рис. 9. Частотные зависимости динамического модуля (а, б) и динамической вязкости (в, г) у растворов блок-сополимеров в декалине при амплитудном значении деформации, экстраполированном к нулю (а, в), и тетралине (б, г)

а, в: 1 — 20,7; 2 — 23,2; 3 — 27,3; 4 — 30,0 и 5 — 40,0 г/дл; б, г: 1 — 27,2; 2 — 30,1; 3 — 34,0 и 4 — 45,1 г/дл

Рассчитанные по этим зависимостям спектры времен релаксации позволяют установить, что при образовании сетки сегрегированных доменов спектр резко смещается в сторону больших времен из-за релаксационных процессов, связанных с перемещением доменов. Характерно, что у растворов сополимера в декалине при концентрациях выше критической и при малых частотах G' практически перестает зависеть от частоты (рис. 9, а), причем частотная область постоянства G' расширяется по мере увеличения концентрации растворов. Наиболее четко это проявляется у растворов с концентрацией 40 г/дл, у которых в исследованной области частот величина G' практически остается неизменной.

Зависимость η' от частоты (рис. 9, в) имеет вид, характерный для заполненных систем: у них отсутствует область newtonовского течения, как и на градиентных зависимостях стационарной вязкости (рис. 2, а).

Обращаясь к растворам сополимера в тетралине — растворителю, термодинамически хорошем для обоих блоков сополимера, отметим, что эффекты, связанные с образованием сетки сегрегированных доменов вследствие несовместимости отдельных блоков, в динамическом режиме проявляются так же, как и при стационарном течении и даже при более низких концентрациях (рис. 9, б, г), а именно при 30, а не при 45 г/дл.

Это свидетельствует о большей чувствительности динамического метода к возникновению сегрегированных структур.

Таким образом, проведенное исследование реологического поведения растворов двухблочных сополимеров позволяет утверждать, что в согласии с данными для расплавов [4] у рассматриваемых систем происходит сегрегирование ПС-доменов, усиливаемое действием избирательного растворителя декалина. Существование доменов и образование ими пространственной макросетки придает растворам и расплавам свойства, которые характерны для наполненных систем с полимерной матрицей.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Noshay, J. E. McGrath, *Block Copolymers*, New York — San Francisco — London, 1977.
2. Ch. Sadron, B. Gallot, *Makromolek. Chem.*, **164**, 301, 1973.
3. С. Я. Френкель, В сб. Смеси и сплавы полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 3.
4. Г. В. Виноградов, В. Е. Древаль, Ю. Г. Яновский, М. П. Забугина, Каучук и резина, 1977, № 11, 52.
5. Ch. Chung, J. Cale, *J. Polymer Sci.; Polymer Phys. Ed.*, **14**, 1149, 1976.
6. D. R. Paul, J. E. Lawrence, J. H. Troell, *Polymer Engng Sci.*, **10**, 70, 1970.
7. T. Kotaka, J. L. White, *Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 587, 1973.
8. M. Enyiegbulam, D. J. Hourston, *Proc. of VII International Congress of Rheology*, Gothenburg, 1976, s. 236.
9. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Е. П. Плотникова, А. А. Константинов, С. К. Крашенинников, А. К. Кулапов, В. М. Богомолов, А. А. Шахрай, Б. А. Рогов, Высокомолек. соед., **A20**, 226, 1978.
10. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Реология полимеров, «Химия», 1977.
11. G. V. Vinogradov, V. E. Dreval, A. Ya. Malkin, Yu. G. Yanovsky, V. V. Barancheeva, E. K. Borisenkova, M. P. Zabugina, E. P. Plotnikova, O. Yu. Sabsai, *Rheol. Acta*, **17**, 258, 1978.
12. G. V. Vinogradov, A. Ya. Malkin, E. P. Plotnikova, O. Yu. Sabsai, N. E. Nikolaeva, *Intern. J. Polymer Mater.*, **2**, 1, 1977.
13. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, А. И. Исаев, В сб. Успехи реологии полимеров, «Химия», 1970, стр. 79.
14. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит. 1963.
15. С. П. Папков, Химич. волокна, 1966, № 3, 39.
16. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Ш. М. Миркамилов, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., **36**, 203, 1974.
17. А. Я. Малкин, А. А. Аскадский, В. В. Коврига, Методы измерений механических свойств полимеров, «Химия», 1978, стр. 99.

FEATURES OF RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF THE SOLUTIONS OF BLOCK-COPOLYMERS OF STYRENE AND BUTADIENE OF AB-STRUCTURE

*Bolotnikova L. S., Bel'ntkevich N. G., Yevseyev A. K.,
Panov Yu. N., Frenkel' S. Ya.*

Summary

The dependences of viscosity on the velocity gradient and elasticity modul G' as well as the dynamic viscosity η' on the frequency have been studied for the solutions of diblock copolymers of styrene and butadiene in decaline and tetraline at 25° within the concentration interval 0,05 to 50 g/dl. The observed effects of pseudoplasticity and anomalous frequency dependences of G' are explained from the view point of formation of a macronetwork that consists of segregated domains and is unstable related to the action of velocity gradient field. In decaline (θ -solvent for PS) at the room temperature, the intensification of the effect is observed by reason of the selective solvent action.