

УДК 541.64:539.3:547(538.141+315)

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОЛИСТИРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ
БУТАДИЕНА И СТИРОЛА, ПРИ СДВИГЕ
И ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ**

*Древаль В. Е., Касса А., Борисенкова Е. К.,
Кербер М. Л., Виноградов Г. В., Акутин М. С.*

Исследованы реологические свойства расплавов смесей полистирола и трехблочного сополимера бутадиена и стирола типа СБС в широких диапазонах составов, напряжений и скоростей деформирования. При сдвиге поведение исследуемых полимерных систем подобно поведению несовместимых смесей гомополимеров. При одноосном растяжении введение в полистирол небольших количеств блок-сополимера повышает вязкость и упругость расплава. Установлена корреляция между упругостью, вязкостью расплава и прочностью сформованного материала в зависимости от состава смеси.

Среди смесей несовместимых полимеров особое место занимают смеси гомополимеров и блок-сополимеров. Их поведение в значительной мере обусловлено возможностью частичного совмещения гомополимера с одноименным блоком блок-сополимера [1, 2]. Важную роль играют смеси ПС и тройных блок-сополимеров типа СБС. Малые количества СБС являются легирующими добавками, улучшающими механические свойства ПС, а небольшие количества ПС играют роль наполнителя этого блок-сополимера [3, 4]. Реологические свойства таких смесей при разных режимах деформирования (сдвиг, одноосное растяжение) остаются, однако, слабо изученными.

Задача настоящей работы – исследование особенностей реологического поведения смесей ПС с блок-сополимером СБС в широком диапазоне составов при разных способах деформирования материала. Для сравнения исследовали также смеси ПС с полибутадиеном (ПБ), в которых отсутствует специфическое взаимодействие компонентов, характерное для смесей с блок-сополимером СБС.

Исследовали ПС блочной полимеризации марки Д, ГОСТ 9440-60 с $M=2,5 \cdot 10^5$ и два образца блок-сополимера СБС марок ДСТ-30¹ и ДСТ-50¹. ММ блоков первого образца были равны $8 \cdot 10^3 - 3,7 \cdot 10^4 - 8 \cdot 10^3$, а второго $2 \cdot 10^4 - 4,3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^4$. Таким образом, образцы обладали блоками ПБ близкой ММ и блоками ПС с разной ММ. Исследовали также смеси ПС с ПБ, полученным на бутиллитиевом катализаторе¹ ($M=1,2 \cdot 10^5$). ПБ содержал по 45% 1,4-транс- и 1,4-цис-звеньев и 10% 1,2-звеньев. Сополимеры СБС и ПБ по условиям синтеза обладали узким ММР; ПС имел широкое ММР. Исследуемые композиции готовили трехкратным пропусканием компонентов при 200° через лабораторный экструдер с диаметром шнека 0,02 м при скорости его вращения 0,33 об./с. Реологические исследования при сдвиговом деформировании проводили с помощью ротационного вискозиметра ПИРСП-1 [5], капиллярного вискозиметра МВ-2 и газового капиллярного вискозиметра КВПД-1 [6]. В последнем случае для учета входовых поправок измерения выполняли по методу двух капилляров [6], для чего применяли капилляры диаметром $1,05 \cdot 10^{-3}$ м и длинами $2,1 \cdot 10^{-2}$ и $4,6 \cdot 10^{-2}$ м. Высокозластичность смесей оценивали по разбуханию экструдата, т. е. по отношению d/d_k , где d – диаметр экструдата, а d_k – диаметр капилляра. Известно, что d/d_k возрастает при увеличении высокозластичности материала.

Одноосное растяжение осуществляли на вискозиметре ВРИС [7] при постоянной скорости деформирования $\dot{\epsilon}$. Определяли зависимость истинного нормального напряжения σ от величины деформации $\epsilon = \dot{\epsilon}t$, где t – время деформирования. Прибор позволял проводить испытания вплоть до семнадцатикратного растяжения образца. Образцы имели цилиндрическую форму с диаметром $5 \cdot 10^{-3}$ м и длиной $3 \cdot 10^{-2}$ м.

¹ Образцы получены Я. М. Розеноером и В. Г. Шалгановой в Воронежском филиале ВНИИСК.

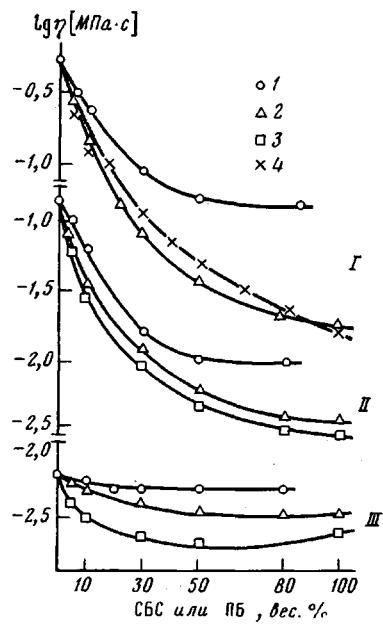


Рис. 1

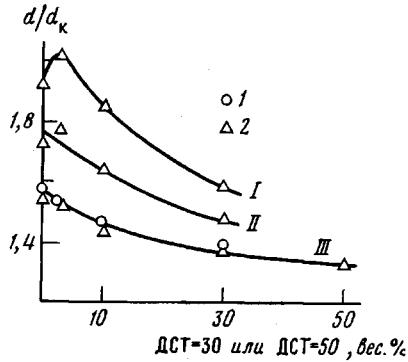


Рис. 2

Рис. 1. Изменение сдвиговой вязкости η с концентрацией блок-сополимера для смесей ПС - ДСТ-50 (I), ПС - ДСТ-30 (II), ПС - ПБ (III); при различных напряжениях сдвига $\tau \cdot 10^2$, МПа: 0,4 (I), 2,5 (II), 10 (III); 160° . Показаны также результаты расчета по формуле Такаянаги (4)

Рис. 2. Зависимость разбухания экструдата d/d_k от концентрации СБС для смесей ПС - ДСТ-50 (I) и ПС - ДСТ-30 (II) при различных напряжениях сдвига $\tau \cdot 10^2$, МПа: 8,45 (I), 5,25 (II), 3,3 (III). $T=160^\circ$

Методом упругого восстановления после достижения заданного ее значения величину ε разделяли на обратимую ε_e и необратимую ε_f компоненты. Осуществление таких опытов при различных величинах ε позволяло определять накопление ε_e и ε_f во времени по мере растяжения образца. Отсюда находили продольную вязкость $\lambda = \sigma / \varepsilon_f$ (ε_f – скорость накопления необратимой деформации) и модуль высокопластичности при растяжении $E = \sigma / \varepsilon_e$, а также их зависимость от величины ε [8]. Деформации выражали в мерах Генки [8] как $\varepsilon = \ln l/l_0$, $\varepsilon_e = \ln l_e/l_0$, $\varepsilon_f = \ln l_f/l_0$, где l_0 , l и l_i – соответственно начальная, конечная полная и конечная необратимая длины образца. Исследования расплавов проводили при $160\text{--}200^\circ$ (сдвиговое деформирование) и при 130° (одноосное растяжение).

Образцы для физико-механических испытаний при комнатной температуре приготавливали прессованием композиций при $170\text{--}200^\circ$ и давлении $6 \cdot 10^{-2}$ – $1,2 \cdot 10^{-1}$ МПа. Прочность и деформационные характеристики определяли при растяжении на разрывной машине SZ-50-1 на образцах типа «лопатка», вырубленных из пленок толщиной $2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ м, при скорости растяжения $5 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Сдвиговое деформирование. На рис. 1 приведена сдвиговая вязкость η , измеренная при 160° в широком диапазоне напряжений сдвига τ , в зависимости от состава смесей. Видно, что для систем ПС – СБС и ПС – ПБ величина η убывает с увеличением содержания СБС или ПБ, обладающих по сравнению с ПС меньшей вязкостью. Особенно резкое снижение сдвиговой вязкости происходит при добавлении к ПС малых количеств СБС или ПБ. Такая картина характерна в общем случае для смесей несовместимых гомополимеров при добавлении к более вязкому компоненту смеси менее вязкого [9]. Повышение напряжений сдвига приводит к резкому снижению сдвиговой вязкости ПС при неизменном значении η ПБ, что типично для гомополимеров соответственно с широким и узким ММР [8]. Вязкость СБС сравнительно слабо меняется в этом случае, что уже наблюдалось в области больших τ для блок-сополимеров стирола и бутадиена [10]. В результате вязкости ПС, СБС или ПБ в области больших τ ($\sim 10^{-1}$ МПа) сближаются и η смеси слабо зависит от ее состава. Дальнейшее увеличение τ приводит к искажению формы экструдата из-за перехода к неустойчивому течению. Этот эффект проявляется при тем боль-

ших значениях τ , чем выше содержание СБС или ПБ в системе. Так, добавление 30% СБС или ПБ сдвигает момент наступления неустойчивого течения на $\sim 30\text{--}50\%$ по τ . На примере систем ПС – ДСТ-30 видно, что сдвиговая вязкость в широком диапазоне составов может быть в довольно хорошем приближении описана соотношением Такаянаги [11]

$$\eta_{\text{см}} = \eta_1 \frac{3\eta_1 + 2\eta_2 - 3(\eta_1 - \eta_2)\varphi_2}{3\eta_1 + 2\eta_2 + 2(\eta_1 - \eta_2)\varphi_2},$$

где η_1 и η_2 – соответственно вязкость дисперсионной среды и дисперской фазы, φ_2 – объемная доля дисперской фазы; при этом предполагалось, что ПС является дисперской фазой.

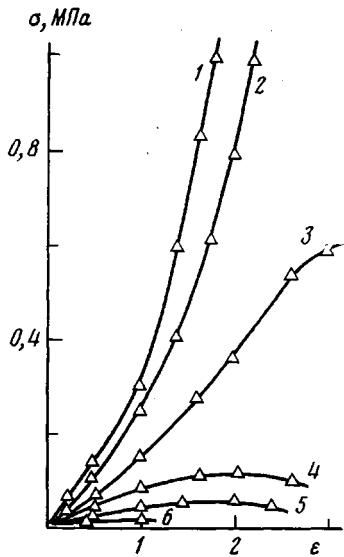


Рис. 3

Рис. 3. Деформационные кривые смеси ПС – ДСТ-30 (3%) при разных скоростях деформации $\dot{\epsilon}$, с^{-1} : $2 \cdot 10^{-1}$ (1), $5 \cdot 10^{-2}$ (2), $2 \cdot 10^{-2}$ (3), $5 \cdot 10^{-3}$ (4), $2 \cdot 10^{-3}$ (5), $5 \cdot 10^{-4}$ (6)

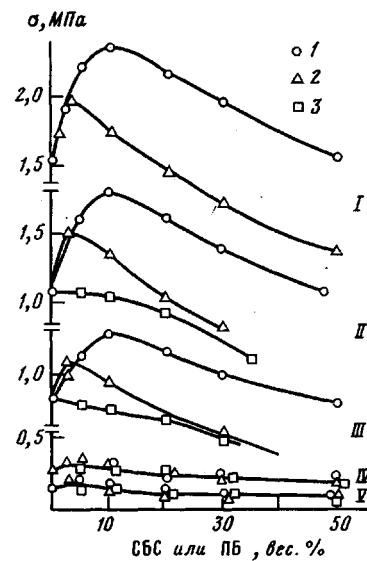


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость напряжения σ от концентрации СБС или ПБ в смесях: ПС – ДСТ-50 (I), ПС – ДСТ-30 (II), ПС – ПБ (III) при различных деформациях $\dot{\epsilon}$: 2,2 (I), 2,0 (II), 1,8 (III), 1,0 (IV), 0,6 (V); 130° ; $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ с}^{-1}$

Рассмотренные закономерности изменения η справедливы и при других исследованных температурах вплоть до 200° [12].

На рис. 2 приведена зависимость величины разбухания экструдата d/d_k от состава системы ПС – СБС. Видно, что при увеличении концентрации СБС снижается разбухание экструдата, что наблюдается и для расплавов ударопрочного ПС, содержащего фазу каучука [13]. Лишь при наибольшем значении $\tau = 8,5 \cdot 10^{-2}$ МПа на кривых имеется небольшой максимум в области малых концентраций ДСТ-30. В целом реологическое поведение расплавов систем ПС – СБС при сдвиговом деформировании подобно реологическому поведению смесей несовместимых гомополимеров, а введение в ПС небольших количеств СБС понижает вязкость и облегчает его переработку.

Одноосное растяжение. На рис. 3 приведены типичные деформационные кривые расплавов для систем ПС – СБС в координатах истинное нормальное напряжение – деформация, полученные в режиме $\dot{\epsilon} = \text{const}$. Их вид зависит от $\dot{\epsilon}$ и от концентрации СБС в системе. При низких скоростях деформирования или высоком содержании СБС наблюдаются пологие кривые $\sigma - \epsilon$, имеющие в некоторых случаях размытый максимум, обусловленный переходом к неоднородному деформированию с образова-

нием на образце шейки. Увеличение $\dot{\varepsilon}$ и снижение содержания СБС приводит к резкому усилению зависимости σ от деформации. При этом вплоть до $\dot{\varepsilon}=2,5-3,0$ (т. е. $l/l_0 \approx 13-17$) не удается достичь установившегося деформирования, при котором напряжение не зависит от величины деформации. Аналогичные закономерности наблюдали и для систем ПС-ПБ. Большая затянутость выхода на режим установившегося деформирования характерна в случае одноосного растяжения и для ряда других полимерных систем [14].

Однако зависимости напряжения от состава, рассчитанные из деформационных кривых при постоянных значениях $\dot{\varepsilon}$ и ε , выявляют качественные различия в поведении расплавов систем ПС-ПБ и ПС-СБС.

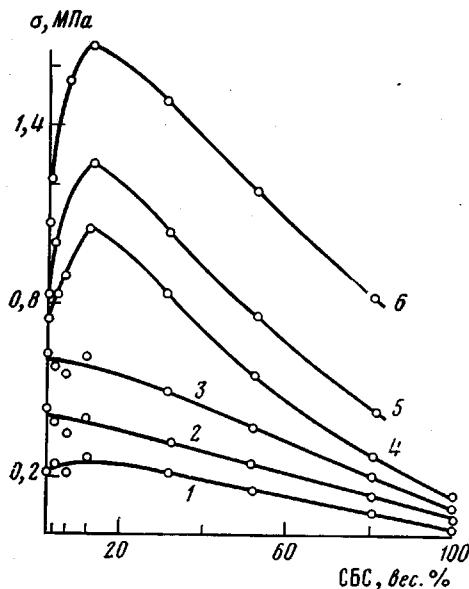


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость напряжения от концентрации СБС в смеси ПС - ДСТ-50 при $\varepsilon=2,0$ и разных скоростях деформации $\dot{\varepsilon} \cdot 10^2$ с⁻¹: 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5), 20 (6); 130°

Рис. 6. Зависимость продольной вязкости λ (а) и модуля высокой эластичности E (б) для смесей ПС - ДСТ-30 от концентрации СБС при разных деформациях ε : 1,8 (1), 2,0 (2), 2,2 (3); 130°

Рис. 7. Зависимость предела прочности $\sigma_{\text{пр}}$ от концентрации СБС смесях ПС - ДСТ-30 (1), ПС - ДСТ-50 (2); 23°

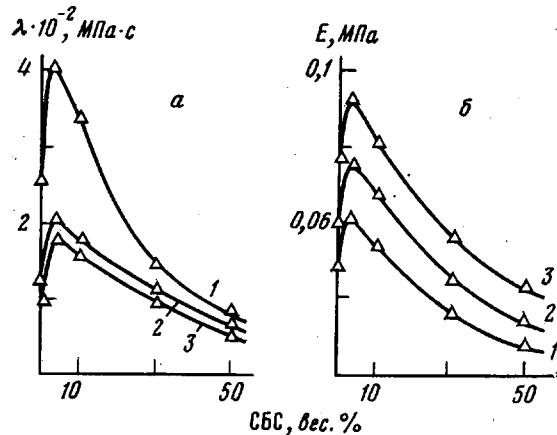


Рис. 6

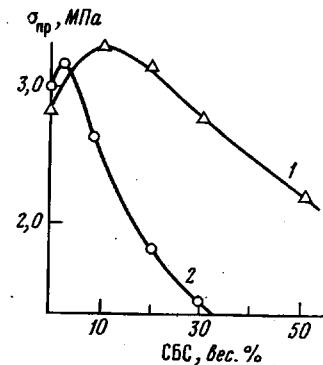


Рис. 7

(рис. 4, 5). Так, в системе ПС-ПБ увеличение содержания ПБ приводит к монотонному снижению напряжения. Добавление к ПС малых количеств СБС вызывает повышение жесткости расплава и возрастание σ , следствием чего является максимум на кривых напряжение - состав. Этот максимум проявляется тем в большей степени, чем больше величины деформации (рис. 4) и чем выше скорость деформирования (рис. 5). Положение максимума на оси составов не зависит от величины ε или $\dot{\varepsilon}$, но меняется при переходе от одного образца блок-сополимера к другому. Так, в случае образца с блоком ПС с $M=8 \cdot 10^3$ максимум проявляется при содержании

СБС, равном 3%, а для образца с блоком ПС с $M=2 \cdot 10^4$ — при 10% содержания СБС. В последнем случае высота максимума оказывается также значительно большей.

Изменение σ с деформацией на неустановившемся режиме растяжения обусловлено изменением вязкости и высокоэластичности системы [8]. При этом данные рис. 4, 5 свидетельствуют, очевидно, о том, что значения λ и E должны зависеть от состава и свойств компонентов системы. Из рис. 6 видно, что зависимости продольной вязкости и модуля высокоэластичности систем ПС—СБС от состава (подобно зависимостям σ — состав) меняются по кривым, имеющим максимумы. Высота максимумов зависит от величины ε , что связано с неустановившимся характером течения, причем увеличение ε снижает максимум λ и повышает максимум E . Такое различие в изменении λ и E с деформацией наблюдалось ранее для ПС [8]. Оно обусловлено немонотонным изменением λ и E при переходе от состояния покоя ($\varepsilon=0$) к установившемуся режиму деформирования и затянутостью выхода на этот режим величин E по сравнению со значениями λ .

В целом полученные данные свидетельствуют о принципиальном различии в реологическом поведении расплавов систем ПС—СБС при сдвиге и одноосном растяжении. Причины таких различий заключаются в разной кинематике сдвигового и продольного деформирования. При сдвиге в полимерной системе происходит вращение, а также периодическое сжатие и растяжение макромолекул. Это приводит при достаточно больших напряжениях и скоростях сдвига, реализованных в настоящей работе, к разрушению исходной структуры расплава и падению его вязкости, которая становится тем меньше, чем больше в нем менее вязкого компонента, т. е. СБС или ПБ. При одноосном растяжении вращения макромолекул и частиц компонентов смеси не происходит, поэтому структура расплава меняется в меньшей степени. Кроме того, ориентация частиц компонентов, а также макромолекул в направлении растяжения может приводить к увеличению сопротивления деформированию в результате возрастания λ и E [8].

Немонотонные, а также крайне резкие изменения вязкости и других реологических характеристик при введении в полимерный расплав малых количеств плохо совместимых с ним полимерных или олигомерных добавок наблюдали ранее и для ряда других полимерных систем [15, 16]. Применительно к смеси ПС—СБС можно высказать следующие предположения. Свойства расплавов смесей несовместимых полимеров определяются структурой смеси, особенностями взаимодействия ее компонентов и их реологическими свойствами. Из анализа рассмотренных выше и литературных данных [8] следует, что λ ПБ в условиях опыта (130°) на три с лишним десятичных порядка ниже соответствующей величины для ПС. По-видимому, это является решающим, и добавление ПБ к ПС ведет к монотонному падению жесткости расплава смеси при растяжении (рис. 4). Фактор малой вязкости добавки должен играть аналогичную роль и в случае смесей ПС—СБС. Однако для них особое значение приобретает переходной слой на границе раздела между частицами компонентов смеси. В случае гомополимеров этот слой образован взаиморастворением на уровне сегментов макромолекул [9]. В системах типа ПС—СБС он образован растворением гомополимера в одноименном с ним блоке сополимера, причем в полистирольных блоках СБС может растворяться ПС с ММ меньшей или равной ММ этих блоков [1]. В результате при смешении ПС и СБС следует ожидать обогащения ПС высокомолекулярной и обеднения низкомолекулярной олигомерной фракцией за счет миграции последней в полистирольные блоки сополимера. Конечно, изменение фракционного состава ПС в целом в области малых содержаний СБС может составлять лишь проценты или даже доли процента, однако следует ожидать значительного изменения фракционного состава ПС в областях, непосредственно прилегающих к поверхности частиц фазы СБС.

В настоящее время хорошо известна исключительно высокая чувствительность начальной сдвиговой вязкости высококонцентрированных растворов полимеров, находящихся вблизи температуры стеклования,

к концентрации растворителя [17]. При этом добавление или удаление из него процента или даже долей процента растворителя (роль которого может играть олигомерная фракция полимера) ведет соответственно к убыванию или возрастанию вязкости в десятки раз.

Недавно было найдено, что введение в каучук долей процента его высокомолекулярной фракции может в десятки раз повышать его модули накопления и потерю в области слабых сдвиговых воздействий, соответствующих линейному вязкоупругому поведению материала [18]. В последних работах, посвященных одноосному растяжению ПЭ и ПС, было показано, что увеличение содержания в полимере высокомолекулярной фракции резко повышает его продольную вязкость в области больших напряжений и скоростей деформирования [19]. Все это позволяет предположить, что повышение жесткости расплавов в системе ПС—СБС при растяжении в области малых добавок СБС может быть обусловлено изменением фракционного состава ПС, по крайней мере, в областях, окружающих частицы СБС, а дальнейшее снижение жесткости расплава связано с влиянием малой вязкости добавки при увеличении ее концентрации. Увеличение размеров полистирольного блока в СБС позволяет в большей степени изменять фракционный состав ПС, увеличивая высоту максимума на рис. 4–6 и сдвигая его в область больших концентраций СБС.

Весьма характерно, что введение малых количеств СБС в ПС заметно повышает также прочность материалов ниже его температуры стеклования (рис. 7). Максимум прочности при этом оказывается выше при добавлении СБС с большим размером полистирольного блока (ДСТ-50), а его положение по оси концентраций совпадает с положением максимумов для расплава при одноосном растяжении. Такая корреляция свойств в системе ПС—СБС выше и ниже температуры стеклования материала свидетельствует о том, что прочностные свойства легированного ПС закладываются уже в расплаве в процессе переработки и предопределяются структурой и взаимодействием компонентов. Примечательно, что в случае ударопрочного ПС увеличение содержания в нем каучуковой фазы приводит к монотонному снижению прочности [20].

В заключение выражаем признательность Е. П. Плотниковой за проведение измерений на приборе ПИРСП-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aggarwal S. L. Polymer, 1976, v. 17, № 11, p. 938.
2. Danesi S., Porter R. S. Polymer, 1978, v. 19, № 4, p. 448.
3. Кулямин В. С., Акугин М. С., Андрианов Б. Б. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, вып. 74, с. 163.
4. Акугин М. С., Ткачева В. С., Андрианов Б. В., Варданян М. С., Газин В. А., Файдель Г. И., Зисман Д. О., Завьялова Г. Г. Высокомолек. соед. Б, 1970, т. 12, № 6, с. 606.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Плотникова Е. П., Константинов А. А., Крашенинников С. К., Кулапов А. К., Богомолов В. М., Шахрай А. А., Рогов Б. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 226.
6. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 304.
7. Фихман В. Д., Радушкевич Б. В., Виноградов Г. В. В кн.: Успехи реологии полимеров / Под ред. Виноградова Г. В. М.: Химия, 1970, с. 9.
8. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, 440 с.
9. Кулезнес В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
10. Vinogradov G. V., Dreval V. E., Malkin A. Ya., Yanovsky Yu. G., Barancheeva V. V., Borisenkova E. K., Zabugina M. P., Plotnikova E. P., Sabsai O. Yu. Rheol. Acta, 1978, v. 17, № 3, p. 258.
11. Кулезнес В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974. 61 с.
12. Касса А. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1980, 140 с.
13. Никитин Ю. В., Шапиро Б. И., Баллова Г. Д., Вылегжанина К. А., Манусевич Е. Е., Шляхова Т. Г., Кислов Е. Н. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 12, с. 2718.
14. Dreval V. E., Vinogradov G. V., Borisenkova E. K., Kurbanaliev M. K., Shalganova V. G. Rheol. Acta, 1981, т. 20, № 5, с. 435.
15. Липатов Ю. С., Шумской В. Ф., Гетманчук И. Н. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 1, с. 44.
16. Tager A. A. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

17. Древаль В. Е. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974. 302 с.
18. Vinogradov G. V., Yanovsky Yu. G., Ivanova L. I., Volkov V. S. In: Rheology. N. Y.-L.: Plenum Press, 1980, v. 2, p. 483.
19. Münstedt H. In: Rheology. N. Y.-L.: Plenum Press, 1980, v. 2, p. 413.
20. Никитин Ю. В., Погиброва М. П., Островская Т. Н., Шапиро Б. И., Балловая Г. Д., Иванчева Л. Ф. Пласт. массы, 1973, № 12, с. 41.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
5.VIII.1981

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

**RHEOLOGICAL PROPERTIES OF MATERIALS ON THE BASIS OF
POLYSTYRENE MODIFIED BY BLOCK COPOLYMERS OF STYRENE
AND BUTADIENE UNDER SHEAR AND UNIAXIAL STRETCHING**

*Dreval' V. Ye., Kassa A., Borisenkova Ye. K., Kerber M. L.,
Vinogradov G. V., Akutin M. S.*

S u m m a r y

The rheological properties of melts of mixtures of polystyrene and triblock copolymer of butadiene with styrene of SBS type have been studied in the wide ranges of compositions, stresses and rates of deformation. At the shear the behaviour of these systems was shown to be alike the behaviour of incompatible homopolymers blends. At the uniaxial stretching the introducing of small amounts of block copolymer into polystyrene increased viscosity and elasticity of the melt. The correlation between elasticity, viscosity of the melt and strength of the formed material was found depending on the composition of the mixture.