

УДК 541.64 : 539.3

**Н. М. Хасилов, А. Д. Вилесов, В. П. Володин, Ю. Я. Готлиб,  
А. А. Даринский, В. Н. Згонник, И. В. Кенунен,  
Е. Ю. Меленевская, Ю. Н. Панов, В. В. Прохоров**

## ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА. МЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Исследовано проявление микрогетерогенной структуры в вязкоупругих свойствах бутадиен-стирольного блок-сополимера типа АВ с суперструктурой ламелярного типа. На частоте 0,5 Гц измерены температурные зависимости компонент модуля упругости  $G'$  и потеря  $G''$ . Предложена механическая модель для расчета  $G^*(T)$ . Предложены интерпретации эффекта «размывания максимума» на зависимости  $G''(T)$  между температурами стеклования полибутадиена и ПС.

Микрогетерогенные полимерные системы — смеси и блок-сополимеры проявляют сложные вязкоупругие свойства, не являющиеся простой суммацией вклада отдельных компонентов. Наблюдаемый вязкоупругий отклик зависит от распределения микрофаз в образце. Кроме того (согласно работе [1]), вязкоупругое поведение может отражать наличие промежуточных слоев, отличающихся по своим характеристикам от чистых компонентов.

В настоящей работе исследуется вязкоупругое поведение бутадиен-стирольного блок-сополимера как примера системы с относительно простой морфологией — структурой ламелярного типа. Характеристики структуры (период, ширина межфазного слоя (МФС), тип упорядоченности микродоменов) с высокой точностью определяются дифракционными методами [2]. Такая система обладает морфологией поликристаллического типа, а «кристаллитом» является область, в пределах которой чередующиеся слои сегрегированных доменов полибутадиена (ПБ) и ПС параллельны (рис. 1).

Исследовали динамические механические характеристики бутадиен-стирольного блок-сополимера типа АВ с близкими значениями объемных долей компонентов. Он был синтезирован методом последовательной анионной полимеризации стирола и бутадиена в бензольном растворе на инициаторе — олигостериллитии в присутствии электронодонора — тетраметилтилендиамина при их соотношении 1:1. Синтез проводили в цельнопаянной эвакуированной системе при комнатной температуре по методике [3]: перед вводом бутадиена отбирали фракцию ПС. Образец ПБ получали аналогичным способом. Молекулярные характеристики образцов, полученные методом ГПХ:  $M_n \approx 6 \cdot 10^4$ ,  $M_w/M_n \approx 1,09$  (ПБ);  $M_n \approx 6 \cdot 10^4$ ,  $M_w/M_n \approx 1,09$  (ПС);  $M_n \approx 1,2 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n \approx 1,1$  (ПБ—ПС).

Путем термопрессования при  $140^\circ$  и давлении 50 атм были приготовлены пластины ПБ, ПС и ПБ—ПС толщиной  $\sim 1$  мм. Методом малоуглового нейтронного рассеяния было показано, что образец блок-сополимера имеет суперструктуру ламелярного типа [2].

Измерения динамических механических характеристик образцов проводили на автоматическом обратном крутильном маятнике, разработанном в ИВС АН СССР. Образцы представляли собой полоски с размерами  $15 \times 5 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Частота собственных колебаний маятника зависела от жесткости образца и находилась в пределах 0,4–0,8 Гц.

Для описания вязкоупругого поведения блок-сополимера предлагается следующая механическая модель.

Реальная структура блок-сополимера представляет собой «мозаику» случайно ориентированных кристаллитов. Заменим эту «мозаику» регу-

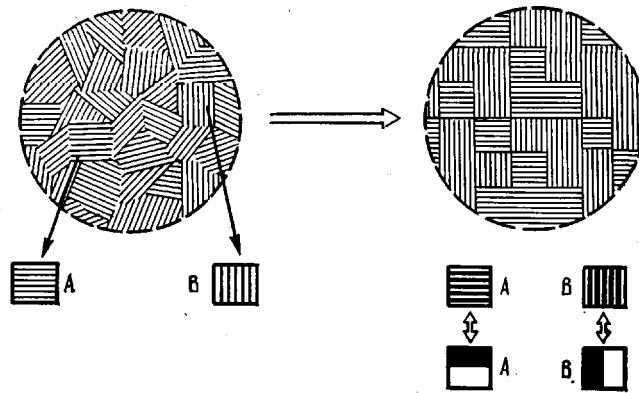


Рис. 1. Представление структуры блок-сополимерного образца при расчете вязкоупругого отклика

лярной решеткой, элементами которой являются «кристаллиты» (рис. 1) двух типов: А — плоскости ламелей ориентированы перпендикулярно направлению деформации, В — параллельно. (Для простоты рассматриваем деформацию одноосного растяжения; соответствующие величины модулей легко могут быть пересчитаны в сдвиговые характеристики.) Модуль упругости кристаллита зависит только от соотношения долей компонентов и не зависит от количества ламелей. Комплексные модули кристаллитов каждого типа вычисляются по формулам, соответствующим последовательному и параллельному соединению компонентов

$$G_A^* = \frac{1}{\sum_{i=1}^k \frac{\varphi_i}{G_i^*}} \quad (1)$$

( $\varphi_i$  — объемная доля  $i$ -го компонента;  $G_i^*$  — комплексный модуль  $i$ -го компонента;  $k$  — количество компонентов)

$$G_B^* = \sum_{i=1}^k \varphi_i G_i^* \quad (2)$$

Значение  $k$  может быть больше двух, если рассматривать промежуточные слои.

Комплексный модуль решетки можно оценить с помощью определенных приближений.

Разобъем решетку на совокупность параллельно соединенных  $n$  столбцов. Модуль  $i$ -го столбца, в котором  $P_i$  элементов А и  $(n-P_i)$  элементов В соединены последовательно

$$G_i^* = \frac{G_A^* G_B^*}{P_i G_B^* + (n-P_i) G_A^*} \quad (3)$$

Модуль решетки из  $n$  столбцов

$$G_1^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n G_i^* f(P_i), \quad (4)$$

где  $f(P_i)$  — доля сегментов с числом  $P_i$  элементов А.

Подставляя формулу (3) в выражение (4), получим

$$G_1^* = \frac{G_A^* G_B^*}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(P_i)}{P_i G_B^* + (n-P_i) G_A^*} \quad (5)$$

Другой способ разбиения решетки — на  $n$  слоев, соединенных последовательно. Комплексный модуль соответствующего слоя, в котором элементы соединены параллельно

$$G_i^* = P_i G_B^* + (n - P_i) G_A^* \quad (6)$$

Модуль упругости всей системы

$$G_{II}^* = \frac{1}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f(P_i)}{G_i^*}} \quad (7)$$

$$G_{II}^* = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{f(P_i)}{P_i G_B^* + (n - P_i) G_A^*}}, \quad (8)$$

где  $f(P_i)$  — доля сегментов с числом  $P_i$  элементов В.

Функция  $f(P)$  для изотропной системы для столбцов и слоев одна и та же.

Значения  $G_I^*$  и  $G_{II}^*$  являются верхними и нижними граничными значениями комплексного модуля упругости системы [4] и образуют «вилику» для значений модуля.

Приближения I и II привносят определенную анизотропию в описание реальной изотропной системы, и их можно рассматривать как нулевое приближение «сверху» и «снизу». В качестве следующего приближения можно выбрать либо последовательное, либо параллельное соединение систем I и II. Эти соединения будут отвечать уже более изотропной системе по сравнению с I или II. Модули упругости, отвечающие этим приближениям, будут соответственно

$$G_{11}^* = \frac{2G_I^* G_{II}^*}{G_I^* + G_{II}^*}, \quad G_{21}^* = \frac{G_I^* + G_{II}^*}{2} \quad (9)$$

В качестве следующего приближения соединим элементы с модулями  $G_{11}^*$  и  $G_{21}^*$  снова либо последовательно, либо параллельно, тем самым еще больше приближаясь к изотропному описанию системы. Модули для этих новых приближений

$$G_{12}^* = \frac{2G_{11}^* G_{21}^*}{G_{11}^* + G_{21}^*}, \quad G_{22}^* = \frac{G_{11}^* + G_{21}^*}{2} \quad (10)$$

В результате повторения подобных процедур получим последовательность приближений, которая образует две ветви: левая — ветвь последовательного соединения систем предыдущих приближений, правая — ветвь параллельного соединения (рис. 2). Модули для  $n$ -го приближения последовательной и параллельной ветвей вычисляются по следующим формулам:

$$G_{1n}^* = \frac{2G_{1n-1}^* G_{2n-1}^*}{G_{1n-1}^* + G_{2n-1}^*} \quad (11)$$

$$G_{2n}^* = \frac{G_{1n-1}^* + G_{2n-1}^*}{2} \quad (12)$$

Из выражений (11) и (12) следует, что

$$G_{1n}^* G_{2n}^* = G_{1n-1}^* G_{2n-1}^* = G_I^* G_{II}^* \quad (13)$$

Предположим, что модули  $n$ -го приближения последовательной и параллельной ветвей при достаточно большом  $n$  стремятся к общему пределу, отвечающему реальной изотропной системе

$$\lim_{n \rightarrow \infty} G_{1n}^* = \lim_{n \rightarrow \infty} G_{2n}^* = G^* \quad (14)$$

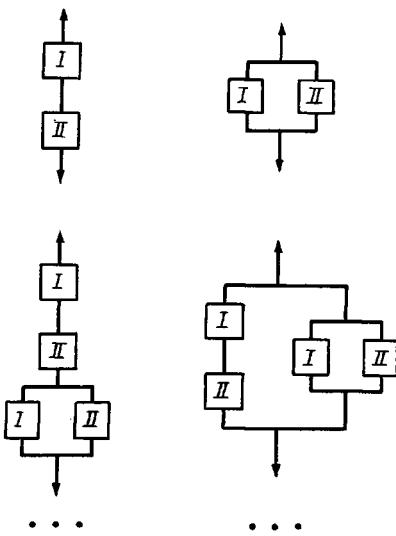


Рис. 2. Схема соединения элементов механической модели

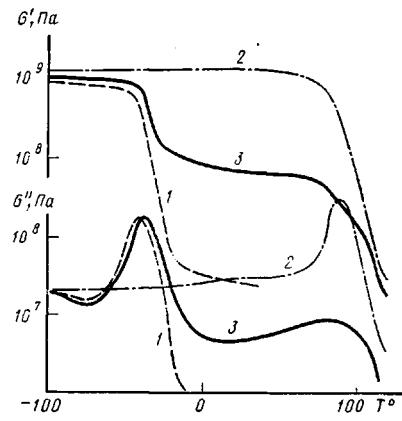


Рис. 3. Зависимости  $G'(T)$  и  $G''(T)$ , измеренные для ПБ (1), ПС (2) и ПБ – ПС (3)

В пользу такого предположения свидетельствуют результаты проведенных нами численных расчетов  $G_{1n}'$  и  $G_{2n}'$ . В области изменений модулей  $10^{-3} < \frac{G_1'}{G_{1n}'} < 10^3$  и  $10^{-3} < \frac{G_1''}{G_{1n}''} < 10^3$  соотношение (14), начиная с  $n=5$ , выполняется с погрешностью, не превышающей 5% для широкого набора комбинаций  $G_1'/G_{1n}'$  и  $G_1''/G_{1n}''$ .

При выполнении соотношения (14), используя формулы (5), (8) и (13), получим

$$G^* = \sqrt{G_A \cdot G_B} \quad (15)$$

Таким образом, комплексный модуль упругости изотропной решетки оказывается средним геометрическим комплексных модулей кристаллитов А и В. Выражение (15) можно записать в виде

$$\ln G^* = \frac{1}{2} [\ln G_A + \ln G_B]$$

Используя формулу (15) и экспериментальные зависимости  $G'(T)$  и  $G''(T)$  для ПБ и ПС (рис. 3), рассчитаем  $G^*(T)$  для блок-сополимера, полагая его двухкомпонентной системой, состоящей только из чистых фаз ПБ и ПС. В этом случае профиль плотности сегментов (зависимость плотности количества сегментов данного сорта от пространственной координаты) в кристаллите имеет вид, изображенный на рис. 4 (кривая 1).

Сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей свидетельствует о том, что в рамках сделанных приближений удается описать зависимости  $G'(T)$ . Что же касается  $G''(T)$ , то при  $T > T_{\text{c, вп}} + 15^\circ$  расчетные данные не согласуются с экспериментом. В эксперименте обнаруживается существование размытого максимума  $G''(T)$ , тогда как в теории получается выраженный максимум  $G''(T)$  в области  $T_{\text{c, пс}}$ . Аналогичные зависимости дают модели Кернера [6], Крауса – Роллмана [5, 7].

Предположим, что это отклонение от эксперимента связано с тем, что в расчетах не учитывался вклад МФС. Как показывают данные по малоугловому нейтронному рассеянию, для этого полимера существует МФС на границах раздела фаз. Оценка его содержания  $\sim 15\%$  [2].

Используя разработанную модель, оценим влияние этого слоя на комплексный модуль системы. Чтобы рассчитать его, нужно задать свойства МФС.

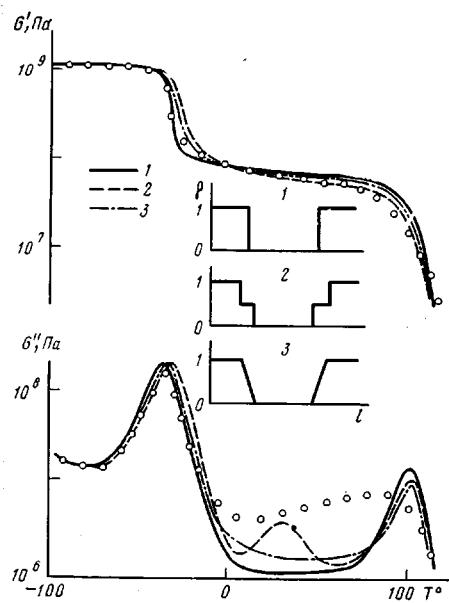


Рис. 4

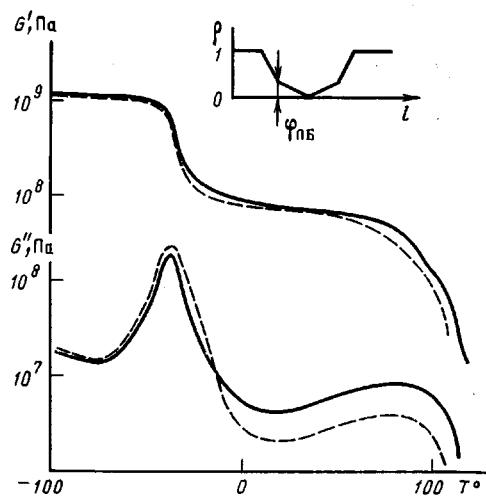


Рис. 5

Рис. 4. Рассчитанные зависимости  $G'(T)$  и  $G''(T)$  для различных профилей плотностей. Результаты измерений изображены точками

Рис. 5. Расчетные зависимости (штриховые линии)  $G'(T)$  и  $G''(T)$  в предположении неоднородности релаксационных свойств ПС-домена. Сплошными линиями представлены измеренные зависимости для блок-сополимера

Предположим сначала, что МФС состоит из равных долей ПБ и ПС и может рассматриваться как отдельная третья фаза.

Таким образом, кристаллит предполагается состоящим из трех фаз ( $k=3$  в функциях (1) и (2)): ПБ, МФС и ПС. Примем объемную долю МФС  $\sim 15\%$ , а компонентов ПБ и ПС равными. Результат расчета с помощью соотношений (1), (2) и (15) приведен на рис. 4 (кривая 2).

Температуру стеклования  $T_{c_m}$  этой фазы определим согласно [5]

$$T_{c_m}^{-1} = \frac{1}{2} T_{c_{PB}}^{-1} + \frac{1}{2} T_{c_{PC}}^{-1}, \quad (16)$$

где  $T_{c_{PB}}$  — температура стеклования ПБ,  $T_{c_{PC}}$  — температура стеклования ПС. Модуль

$$G_m(T) = \frac{1}{2} G_{PB}(T') + \frac{1}{2} G_{PC}(T''), \quad (17)$$

где

$$T' = T - (T_{c_{PB}} + T_{c_m}),$$

$$T'' = T - (T_{c_{PC}} - T_{c_m})$$

Такой учет МФС приводит к появлению дополнительного максимума на зависимости  $G''(T)$ , но не позволяет описать наблюдаемую экспериментальную размытость максимума в области  $T \in [T_{c_{PB}} + 15^\circ, T_{c_{PC}}]$ .

Более естественно представить профиль плотности МФС, как на рис. 4 (кривая 3). Слой разбивался на  $n$  подслоев равной толщины. Доли ПБ и ПС в каждом подслое фиксированы и изменяются по линейному закону с номером слоя от 0 до 1.  $T_{c_m}$  каждого подслоя вычисляли по формуле, обобщающей выражение (16)

$$T_{c_m}^{-1} = \varphi_{PB} T_{c_{PB}}^{-1} + (1 - \varphi_{PB}) T_{c_{PC}}^{-1}, \quad (18)$$

а модуль

$$G_m^*(\varphi_{PB}, T) = \varphi_{PB} G_{PB}^*(T') + (1 - \varphi_{PB}) G_{PC}^*(T''), \quad (19)$$

где

$$T' = T - (T_{c PB} + T_{c PC}) \quad T'' = T - (T_{c PC} - T_{c M})$$

( $\varphi_{PB}$  — объемная доля в подслое).

Общую объемную долю МФС выбирали по-прежнему равной 15 %. Из рассчитанных зависимостей  $G'(T)$  и  $G''(T)$  (рис. 2, кривая 3) видно, что и в этом случае не удается объяснить эффект размывания максимума  $G''(T)$  в области  $T \in [T_{c PB} + 15^\circ, T_{c PC}]$ . Моделирование профиля плотности МФС (в пределах его объемной доли 15 %) другими функциями существенно ситуацию не улучшает.

Расширение области МФС при содержании чистой фазы  $PC > 10\%$  не приводит к согласию расчета с экспериментом. Для получения эффекта размывания максимума  $G''(T)$  в области  $T_{c PC}$  необходимо предположить, что релаксационные свойства ПС в блок-сополимере отличаются от свойств ПС в чистом виде; свойства ПС фазы неоднородны по толщине микродомена, т. е.  $T_{c PC}$  меняется в пределах ПС домена так, как если бы в домен были подмешаны ПБ-сегменты, доля которых изменяется по линейному закону от 0 в центре домена до  $\varphi_{PB}$  на границе с МФС (рис. 5). Вязкоупругие свойства неоднородного ПС домена вычисляли с помощью формул (18) и (19). Доля МФС полагалась равной 15 %, в пределах слоя доля ПБ сегментов изменялась по линейному закону от 1 до  $\varphi_{PB}$ . На рис. 5 представлены вычисленные для этого случая зависимости  $G'(T)$  и  $G''(T)$ . Расчеты проводили по формулам (1), (2) и (15).

Качественное согласие экспериментальных и вычисленных зависимостей  $G''(T)$  достигается при условии, что интегральная доля ПБ сегментов в ПС домене составляет  $\sim 8\%$ .

Помимо предложенной интерпретации явления размывания высокотемпературного максимума  $G''(T)$ , возможна и другая. В области температур  $T_{c PB} < T < T_{c PC}$  ПС является по отношению к ПБ достаточно жестким наполнителем. Поэтому влияние ПС на вязкоупругие свойства блок-сополимера аналогично влиянию жестких малоподвижных включений частично заполненного объема. Как известно [8], введение жесткого наполнителя расширяет спектр времен релаксации в область больших времен. Это расширение спектра можно связать с возникновением объемных деформаций в наполненном полимере при сдвиге [9]. В результате на сдвиговой релаксационный спектр накладывается спектр релаксации объема высокоэластичной фазы, не проявляющийся при сдвиговом деформировании гомополимера. Эта гипотеза может быть проверена путем измерения объемных модулей ПБ и блок-сополимера.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С. // Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. С. 159.
2. Агамалян М. М., Азро Э. Л., Вилесов А. Д., Емененко Г. А., Меленевская Е. Ю., Згонник В. Н., Френкель С. Я. Влияние температуры на структурные параметры бутадиен-стирольного блок-сополимера: Препринт ЛИЯФ АН СССР № 1108. Л., 1985.
3. Еремина М. А., Эренбург Е. Т., Згонник В. Н., Меленевская Е. Ю., Левенгагем Е. Н., Пальчик Р. И. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2568.
4. Nielsen L. E. // Rheol. Acta. 1974. V. 13. № 1. P. 86.
5. Kraus G., Rollman K. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 1133.
6. Дики Р. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмана С. Т. 1. М., 1981. С. 397.
7. Hashimoto T., Tsukahara Y., Tachi K., Kawai H. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 648.
8. Ферри Дж. // Вязкоупругие свойства полимеров. М., 1963. С. 369.
9. Hisamoto F. // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 23. P. 11.

**N. M. Khasilov, A. D. Vilesov, V. P. Volodin, Yu. Ya. Gotlib,  
A. A. Darinskii, V. N. Zgonnik, I. V. Kenunen, Ye. Yu. Melenevskaya,  
Yu. N. Panov, V. V. Prokhorov**

**VISCOELASTIC PROPERTIES OF BUTADIENE-STYRENE BLOCK  
COPOLYMER. MECHANICAL MODEL**

**S u m m a r y**

Manifestation of the microheterogeneous structure in viscoelastic properties of butadiene-styrene block copolymer of the AB type having the superstructure of the lamellar type has been studied. Temperature dependences of shear components of elasticity  $G'$  and loss  $G''$  have been measured on the 0.5 Hz frequency. The mechanical model for the calculation of  $G^*(T)$  is proposed. The effect of «maximum smearing» on the  $G''(T)$  dependence in the region between  $T_g$  of polybutadiene and polystyrene is explained.