

УДК 541.64:532.135

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТУДНЕЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-АРОМАТИЧЕСКИХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

© 1997 г. Д. В. Плешаков*, Ю. М. Лотменцев*, Ж. В. Доброхотова**

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

**Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской академии наук
117907 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 14.05.97 г.
Принята в печать 21.05.97 г.

Изучены реологические свойства студней на основе блок-сополимеров бутадиена со стиролом и α -метилстиролом. Показано, что ниже температуры стеклования полиароматических блоков энергия активации течения увеличивается при уменьшении концентрации полимера в студне. В этом случае процесс течения лимитируется стадией разрушения стеклообразных доменов, выполняющих роль узлов физической сетки студня.

Одним из интересных объектов, привлекающих в настоящее время внимание многих исследователей, являются студни на основе линейных или радиальных блок-сополимеров с концевыми полиароматическими блоками. В качестве пластификатора в таких системах используют масла, состоящие преимущественно из насыщенных алифатических или алициклических углеводородов. Эластичные средние блоки блок-сополимеров представляют собой сополимер этилена с пропиленом, этилена с бутиленом [1–4], полизопрен [5–7] или ПБ. Углеводородное масло является селективным пластификатором: оно хорошо совместимо с эластичными блоками и плохо пластифицирует концевые полиароматические блоки. В результате микрофазового разделения образуется совокупность полиароматических доменов, связанных с помощью средних блоков в трехмерную пространственную сетку.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ранее структуру студней изучали с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [1, 3, 4] и динамического светорассеяния [6, 7], релаксационные свойства – с помощью высокочастотных динамических методов [2, 5].

Настоящая работа посвящена изучению реологических характеристик студней. Исследования проводили с помощью ротационного вискозиметра

“Реотест-2” с измерительным узлом конус–плоскость. Большинство измерений выполняли при минимальной для данного измерительного узла скорости сдвига $\dot{\gamma} = 5.56 \text{ с}^{-1}$.

Реологические свойства студней сопоставляли с температурами релаксационных переходов полибутадиеновых и полиароматических блоков, для определения которых использовали метод ДСК. Измерения проводили с помощью термометода ТА-4000 фирмы “Mettler”.

Гельобразующими полимерами служили радиальные четырехлучевые бутадиен-ароматические термоэластопластины. Жесткие концевые блоки таких полимеров состоят из ПС (термоэластопластины марки ДСТ) или поли- α -метилстирола (ДМСТ), гибкие блоки – из ПБ. Содержание полиароматических блоков в макромолекуле составляет 30 мас. %. Студни готовили на основе блок-сополимеров с различной ММ: ДСТ-30Р48 с $M = 1.2 \times 10^5$ (ПТР¹ 7.6), ДСТ-30Р48 с $M = 1.4 \times 10^5$ (7.4), ДСТ-30Р01 с $M = 2.4 \times 10^5$ (0.8), ДМСТ-30Р с $M = 1.8 \times 10^5$ (2.6) и ДМСТ-30Р с $M = 2.3 \times 10^5$ (1.0). Для пластификации термоэластопластов использовали трансформаторное масло (ТМ) по ГОСТ 10121-78 и масло-пластификатор из анастасьевской нефти (МПА) по ОСТ 3800114-72. В состав

¹ ПТР – показатель текучести расплава (г/10 мин) при 190°C и нагрузке 50 Н.

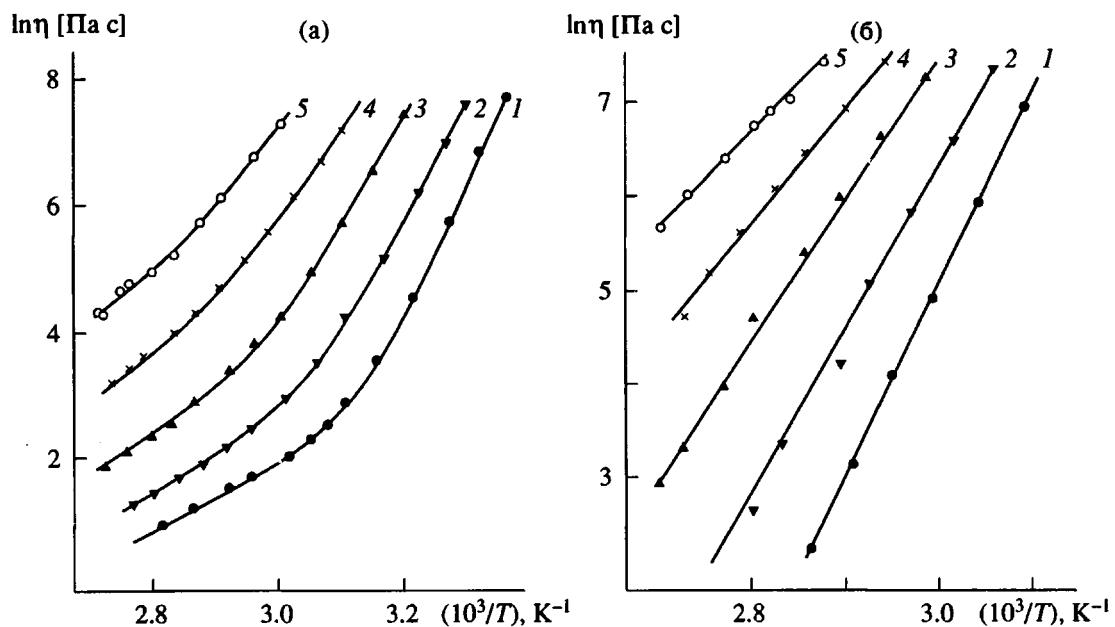


Рис. 1. Зависимости вязкости от температуры для блок-сополимера ДСТ-30Р48 (ПТР 7.4), пластифицированного маслом МПА (а) и ТМ (б). Содержание пластификатора в студне 80 (1), 75 (2), 70 (3), 65 (4), 60 мас. % (5) (а) и 75 (1), 70 (2), 65 (3), 60 (4), 55 мас. % (5) (б).

ТМ входят нафтено-парафиновые углеводороды (72–75 мас. %), легкая ароматика (5–7%), средняя ароматика (18–20%). МПА содержит нафтено-парафиновые углеводороды (62–65%), легкую ароматику (3–5%), среднюю ароматику (10–12%) и тяжелую ароматику (18–21%). Исследовали студни, содержащие от 55 до 80 мас. % пластификатора.

Для приготовления студня расчетное количество полимера и пластификатора растворяли в общем летучем растворителе (бензоле). Раствор выливали на стеклянную подложку и выдерживали в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение 5 суток. Полученную пленку (толщиной ~1 мм) выдерживали в течение 15 мин при 80°C под вакуумом для удаления следов бензола. Полноту удаления растворителя контролировали весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При комнатной температуре изучаемые системы находятся в высокоэластическом состоянии. Чтобы перевести студни в вязкотекучее состояние, необходимо увеличить температуру до 40–45°C. Результаты, полученные для блок-сополимера ДСТ-30Р48, пластифицированного различными маслами, представлены на рис. 1. Видно, что на аррениусовых зависимостях вязкости от температуры для студней на основе масла МПА можно выделить два

хорошо выраженных линейных участка с различной энергией активации вязкого течения E . В области высоких температур $E = 40–70$ кДж/моль, что характерно для пластифицированных полимеров [8]. С повышением концентрации пластификатора энергия активации уменьшается (рис. 2а, кривая 1).

При понижении температуры значение E увеличивается в 1.5–4 раза. При этом с повышением концентрации пластификатора в студне энергия активации возрастает (рис. 2а, кривая 2), что противоречит обычным представлениям о механизме течения растворов полимеров.

Очевидно, что изменение энергии активации течения при понижении температуры связано с изменением структуры раствора. При охлаждении ПС домены переходят в стеклообразное состояние. Среднее значение температуры области, в которой происходит резкое изменение величины E , можно принять за температуру стеклования. С увеличением содержания пластификатора в студне температура стеклования ПС-доменов уменьшается (рис. 3). На рис. 3 сопоставлены зависимости температуры стеклования от концентрации масла МПА, полученные в результате реологических измерений с помощью метода ДСК. Видно, что они хорошо согласуются друг с другом.

Для анализа полученных результатов можно предположить, что ниже температуры стеклования ПС-блоков течение студня сопровождается

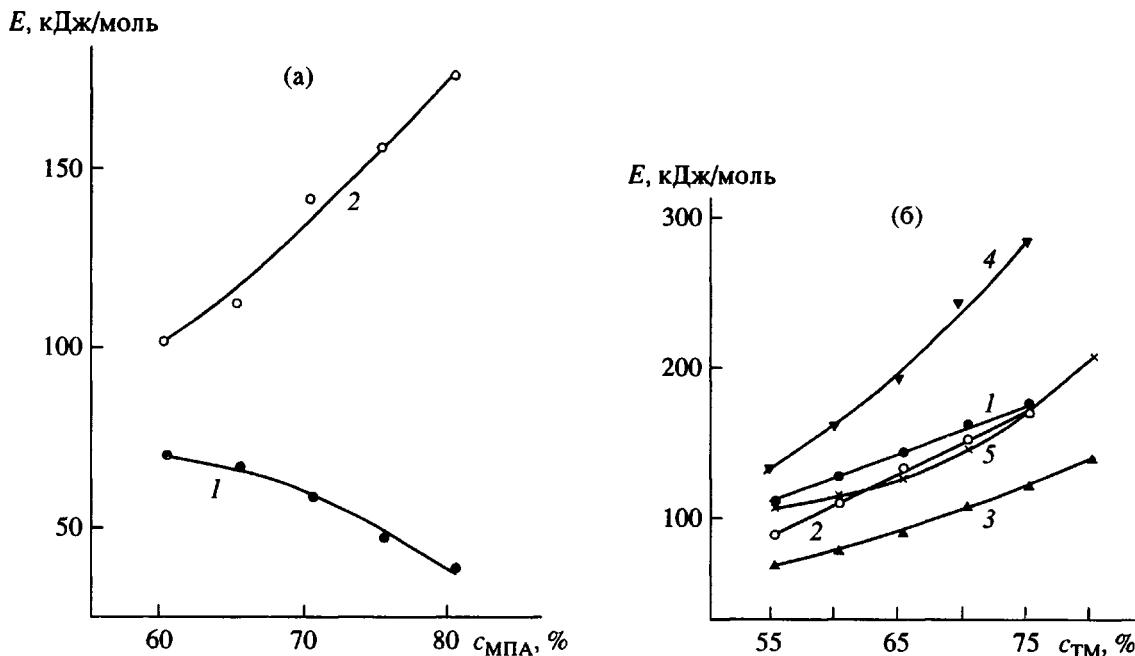


Рис. 2. Зависимости энергии активации вязкого течения от концентрации МПА (а) и ТМ (б) в студнях.
а: ПС-домены в вязкотекучем (1) и стеклообразном (2) состоянии; б: ПС-домены в стеклообразном состоянии;
гельобразующие полимеры: 1 – ДСТ-30Р48 (ПТР 7.6), 2 – ДСТ-30Р48 (ПТР 7.4), 3 – ДСТ-30Р01 (ПТР 0.8),
4 – ДМСТ-30Р (ПТР 2.6), 5 – ДМСТ-30Р (ПТР 1.0).

перемещением относительно друг друга ПС-доменов, находящихся в стеклообразном состоянии. Элементарный акт процесса течения можно условно разделить на три стадии: разрушение домена, распределение ПС-блоков в углеводородной матрице и образование нового домена. Лимитирует процесс течения стадия разрушения стеклообразного домена. Очевидно, с этим связано высокое значение величины E .

Такой же механизм течения имеют блок-сополимеры, пластифицированные ТМ (рис. 1б). В данном случае температура стеклования полиароматических доменов находится выше верхней границы температурного диапазона, в котором исследовали реологические характеристики студней (рис. 3).

Температурные зависимости, аналогичные рис. 1б, были получены для студней на основе всех бутадиен-стирольных и бутадиен- α -метилстирольных термоэластопластов, изучавшихся в настоящей работе. На рис. 2б показано, как влияет концентрация ТМ на энергию активации вязкого течения таких систем.

Различие реологических характеристик блок-сополимеров, пластифицированных МПА и ТМ, связано с разной селективностью этих пластификаторов. В составе ТМ преобладают парафино-нафтеновые углеводороды, которые хорошо совместимы с ПБ-матрицей и практически не плас-

тифицируют полиароматические блоки. Этот факт иллюстрируют результаты, представленные на рис. 3. Видно, что температура стеклования ПС-блоков практически не зависит от содержа-

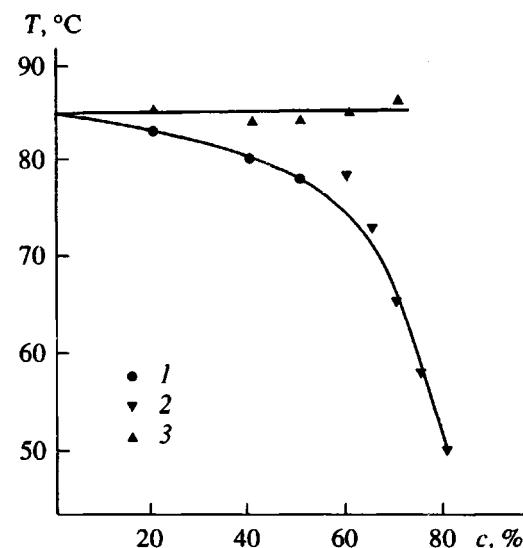


Рис. 3. Влияние концентрации пластификатора на температуру стеклования ПС-доменов в студнях. 1, 3 – данные ДСК, 2 – результаты реологических измерений. Гельобразующий полимер – ДСТ-30Р48. Пластификаторы МПА (1, 2) и ТМ (3).

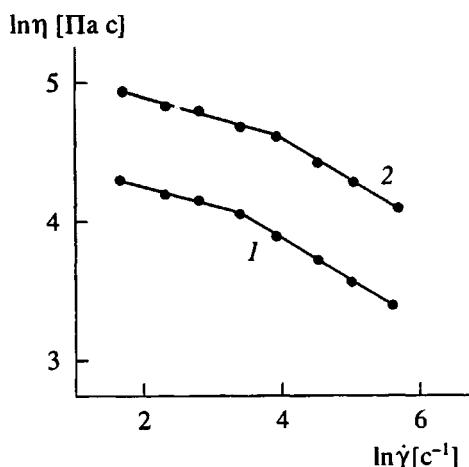


Рис. 4. Зависимость вязкости студней от скорости сдвига. 1 – 20% ДСТ-30P01 – 80% ТМ, $T = 85^{\circ}\text{C}$; 2 – 25% ДМСТ-30P – 75% ТМ, $T = 80^{\circ}\text{C}$.

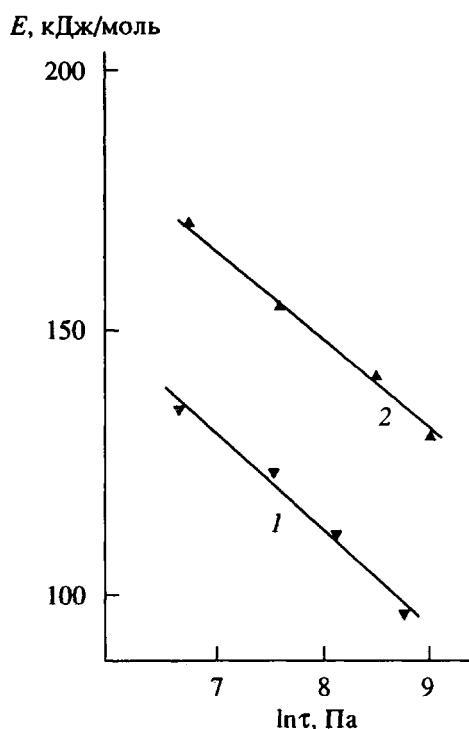


Рис. 5. Зависимость энергии активации течения от напряжения сдвига для блок-сополимеров ДСТ-30P01 (1) и ДМСТ-30P (2), пластифицированных ТМ. $T = 80^{\circ}\text{C}$.

ния ТМ в студне. Напротив, в масле МПА содержится значительное количество ароматических углеводородов, являющихся неселективными пластификаторами, хорошо совместимыми как с ПБ-блоками, так и с полиароматическими доменами.

Ниже температуры стеклования полиароматических блоков энергия активации течения определяется энергией активации релаксационных процессов в стеклообразных доменах. Как известно, энергия активации релаксационных процессов в стеклообразных полимерах зависит от величины приложенного напряжения. Поэтому, по аналогии с уравнением Александрова [9], для энергии активации течения студней можно записать

$$E = U_0 - \alpha \tau, \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, U_0 – энергия активации релаксационного процесса в отсутствие силового поля; α – структурно-чувствительный коэффициент, величина которого характеризует объем элементов структуры, воспринимающих приложенное напряжение. С помощью уравнения (1) можно объяснить необычный вид зависимостей энергии активации течения студней от содержания пластификатора (рис. 2а, кривая 2; рис. 2б). Действительно, при повышении концентрации пластификатора вязкость студня и (при $\dot{\gamma} = \text{const}$) напряжение сдвига уменьшаются. В соответствии с уравнением (1) это приводит к увеличению энергии активации течения.

На рис. 4 представлены типичные кривые течения студней в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma} = 5.56\text{--}450\text{ c}^{-1}$. Видно, что при увеличении скорости сдвига происходит разрушение (возможно частичное) структуры студня.

Экспериментальные зависимости $E = f(\tau)$ показаны на рис. 5. Для их построения использовали кривые течения, полученные при различных температурах. Результаты хорошо аппроксимируются уравнением

$$E = U'_0 - \beta \ln \tau \quad (2)$$

Здесь U'_0 – энергия активации релаксационных процессов при $\tau = 1\text{ Pa}$, β – эмпирический коэффициент. Значения U'_0 , определенные для различных студней, представлены в таблице. Видно, что энергия активации уменьшается при увеличении температуры. Это связано с уменьшением сил межмолекулярного взаимодействия в полиароматической фазе. На величину U'_0 также влияют ММ и природа полиароматических блоков. С понижением ММ полиароматических блоков уменьшается размер доменов [4] и увеличивается относительное количество сегментов в поверхностном слое домена, контактирующих с подвижными сегментами ПБ-блоков. Вследствие этого уменьшается величина U'_0 . В работе [10] было

Энергия активации релаксационных процессов

Тип гель-образующего полимера	ПТР, г/10 мин	Концентрация ТМ в студне, мас. %	T, °C	Энергия активации, кДж/моль
ДСТ-30Р	0.8	80	70	297
	0.8	80	80	256
	7.4	75	70	289
	7.4	75	80	240
ДМСТ-30Р	1.0	75	70	332
	1.0	75	80	279
ПС	—	—	72	209 [10]
	—	—	123	272 [13]
	—	—	100	419 [14]

показано, что энергия активации релаксационных процессов в стеклообразных полимерах коррелирует с величиной температуры стеклования. Сравнивая температуры стеклования ПС (86°C)² [11] и поли- α -метилстирола (167°C) [12], можно отметить, что это подтверждается результатами, представленными в таблице.

Здесь же приведены значения энергии активации стеклования гомополимера ПС, полученные разными авторами с помощью дилатометрии [10], динамических механических измерений [13] и метода ДСК [14]. Несмотря на то, что величина энергии активации зависит от метода определения, можно отметить, что полученные в настоящей работе значения U_0' принципиально не отличаются от ранее опубликованных результатов.

Заметим также, что различие формул (1) и (2), видимо, связано с тем, что величина структурно-чувствительного коэффициента α зависит от напряжения сдвига τ .

Авторы выражают искреннюю признательность В.Г. Куличихину за полезную дискуссию и В.В. Моисееву за предоставленные образцы термоэластопластов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mischenko N., Reynders K., Mortensen K., Scherrenberg R., Fontaine F., Graulus R., Reynaers H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2345.
2. Soenen H., Liskova A., Berghmans H., Winter H.H., Overbergh N. // Europhys. Conf. on Gels. Balatonszeplak, 1995. P. 37.
3. Reynders K., Mischenko N., Reynaers H. // Europhys. Conf. on Gels. Balatonszeplak, 1995. P. 31.
4. Mischenko N., Reynders K., Koch M.H.J., Mortensen K., Pedersen J.S., Fontain F., Graulus R., Reynaers H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 2054.
5. Spitteler P.H.J., Mijnlieff P.F. // 10th Polymer Networks Group Meeting and IUPAC 10th Intern. Symp. on Polymer Networks. Jerusalem, 1990. P. 21.
6. Lairez D., Adam M., Raspaud E., Carton J.-P., Bouchaud J.-P. // Intern. Symp. "Molecular Mobility and Order in Polymer Systems". St. Petersburg, 1994. P. 22.
7. Raspaud E., Lairez D., Adam M., Carton J.-P. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 11. P. 2956.
8. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
9. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
10. Бартенев Г.М., Лукьянов И.А. // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1486.
11. Моисеев В.В. Термоэластопласти. М.: Химия, 1985.
12. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
13. Бартенев Г.М. // Докл. АН СССР. 1949. Т. 69. № 3. С. 373.
14. Берштейн В.А., Егоров В.М., Степанов В.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.

² Это значение отвечает температуре стеклования ПС с $M = 1 \times 10^4$, что соответствует ММ блоков в ДСТ-30Р48.

Rheological Properties of Gels Based on Butadiene–Aromatic Thermoelastoplasts

D. V. Pleshakov*, Yu. M. Lotmentsev*, and Zh. V. Dobrokhotova**

*Mendeleev University of Chemical Engineering,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Institute of General and Inorganic Chemistry,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117907 Russia

The rheological properties of gels based on the butadiene block copolymers with styrene and α -methylstyrene were studied. It is shown that the activation energy of flow increases with decreasing the polymer concentration in the gel in the temperature range below the glass transition temperature of the polyaromatic blocks. In this case, the flow is controlled by the stage of breakage of the glass-like domains acting as nodes of the physical network of the gel.