

Структура и реологические свойства блоксополимеров на основе бутадиена и стирола

The structure and rheological properties of block copolymers based on butadiene and styrene

С.В. ЕМЕЛЬЯНОВ¹, В.Е. БАЗАРОВА²

S.V. EMEL'YANOV¹, V.E. BAZAROVA²

¹ ФГБОУВО МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

² ФГБОУВО МИРЭА – Российский технологический университет (Лаборатория керамических материалов и технологий), Москва, Россия

¹ MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University (Laboratory of Ceramic Materials and Technologies), Moscow, Russia

BazarovaVE@yandex.ru

Методами ИК-спектроскопии и безроторной реометрии исследовано влияние структуры на реологические свойства бутадиен-стирольных блоксополимеров линейного (ДСТЛ 30-01), радиального (ДСТР 30-00) строения, а также линейного термоэластопласта Kraton G 1650E (СЭБС) с гидрированным эластичным блоком. Получены кривые течения термоэластопластов в интервале температур от 140°C до 190°C. Установлено, что для них характерен эффект экстремального снижения вязкости от температуры в интервале от 155°C до 170°C, связанный с изменением физического состояния полистирольной фазы и возможным частичным взаиморастворением стирольных и бутадиеновых фрагментов.

Ключевые слова: блоксополимеры бутадиена и стирола, микроструктура, вязкость

The influence of structure on the rheological properties of butadiene-styrene block copolymers of linear (DSTL 30-01), radial (DSTR 30-00) structure, as well as linear thermoplastic elastomer Kraton G 1650E (SEBS) with hydrogenated elastic block has been investigated by methods of infrared spectroscopy and rotorless rheometry. The flow curves of thermoplastic elastomers in the temperature range from 140°C to 190°C were obtained. It has been established that they are characterized by the effect of an extreme decrease in viscosity in the range from 155°C to 170°C, associated with a change in the physical state of the polystyrene phase and possible partial mutual dissolution of styrene and butadiene fragments.

Keywords: butadiene and styrene block copolymers, microstructure, viscosity

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-04-22-25

Введение

Термоэластопласты приобрели огромную популярность за последние несколько десятилетий из-за своих уникальных свойств и обширного поля применения. Они характеризуются высокими значениями износостойкости, сопротивления раздиру, подобно вулканизированному эластомеру, при этом их возможно перерабатывать по технологиям термопластов (литье под давлением, экструзия) [1, 2]. Термоэластопласты широко используются в качестве модификаторов пластмасс [3–5], модификаторов битума [6–8], клеев [9, 10] и герметиков [2]. Главными представителями данного класса материалов являются блоксополимеры на основе стирола и бутадиена. Свойства стирольных термоэластопластов зависят и от состава, и от формирующейся в них микроструктуры, которая состоит из жесткой фазы – доменов стирола, распределенных в эластичной матрице – бутадиене. Микроструктура в данном случае обеспечивается фазовым разделением между несовместимыми блоками [11]. За счет этого структуру такого рода полимеров можно считать гетерофазной [11, 12].

Блоксополимерные микроструктуры, образующиеся в конденсированном состоянии, представляют практический интерес, и принципиально важно контролировать как состав, так и их строение, для разработки обладающих определенными свойствами материалов [12]. Например, применение сдвигового поля в расплаве может изменить характер формирующейся микроструктуры [13] и ориентировать микрофазно-расслоенные структуры. Последнее может привести к анизотропному поведению деформации. Целью работы являлось рассмотрение влияния микроструктуры стирольных термоэластопластов на их реологическое поведение.

Экспериментальная часть

В исследовании использовали тройные блоксополимеры с содержанием связанного стирола около 30% следующих марок: ДСТ Л

(ДСТ Л 30-01, АО «Воронежсинтезкаучук»), ДСТ Р (ДСТ Р 30-00, АО «Воронежсинтезкаучук») и этилен/бутиленстирольный термоэластопласт СЭБС (G 1650E, Kraton, Songhan Plastic Technology Co., Ltd., Китай). ДСТ Л и СЭБС представляют собой блоксополимеры линейного строения с ненасыщенным и насыщенным эластичным блоком, соответственно. Для ДСТ Р характерно радиальное строение. Также были исследованы свойства композиций указанных полимеров, содержащих индустриальное масло ИМ-12А (ГОСТ 20799–88) в количестве 30, 40 и 50 об.%. Исследование структуры полимеров методом инфракрасной спектроскопии проводили с использованием спектрометра с Фурье-преобразованием WQF-530A (Beijing Beifen-Ruili Analytical Instrument (Group) Co. Ltd., Китай) в диапазоне волновых чисел от 500 до 4000 см⁻¹ с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) на алмазной призме. Спектральное разрешение прибора составляло 0,85 см⁻¹, число сканирований – 64, графическое разрешение 1 см⁻¹. Оценку вязкости и составляющих комплексного динамического модуля блоксополимеров проводили в интервале температур от 140°C до 190°C, определяли с использованием безроторного реометра D-RPA 3000 (Anton Paar, Германия) с геометрией узла конус-конус при частотах от 0,5 до 25,64 Гц и амплитуде деформации 0,5°.

Результаты и их обсуждение

Поскольку свойства полимеров и материалов на их основе во многом определяются структурой, на первом этапе работы провели исследование структуры термоэластопластов методом ИК-спектроскопии. Результаты представлены на рис. 1.

Анализ структуры проведен по характеристическим полосам, соответствующим жесткому и эластичному блоку (табл. 1) [14].

Как следует из результатов исследования, структура бутадиен-стирольных сополимеров марок ДСТ соответствует после-

довательности блоков, содержащих стирольные и преимущественно 1,2-звенья бутадиена, при наличии меньшей доли 1,4-структур. Макромолекула СЭБС представляет последовательность стирольных, этиленовых и, в меньшей степени, бутиленовых звеньев при незначительном количестве 1,4-структур бутадиена. Поэтому данный сополимер можно идентифицировать как последовательность блоков стирола и статистически распределенных звеньев этилена, бутилена и бутадиена.

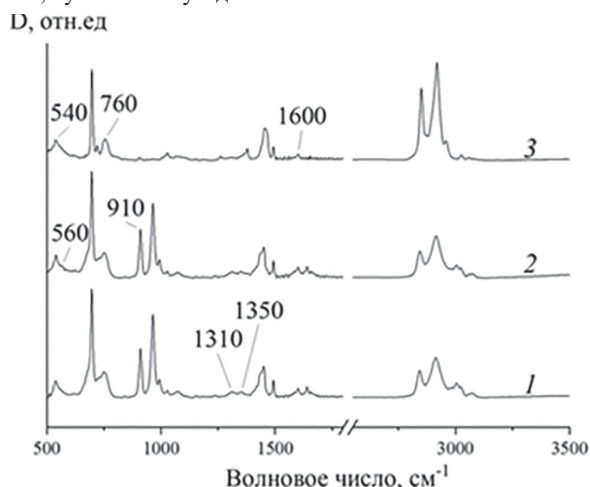


Рис. 1. ИК-спектры стирольных блоксополимеров: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

Также было определено содержание связанного стирола в полимерах. Для этого оценили соотношение полос поглощения, отвечающих за валентные колебания двойных связей в ароматическом кольце, и незамещенного водорода при 1600 см⁻¹ и 760 см⁻¹, соответственно [14]. Установлено, что у линейного и радиального бутадиен-стирольного сополимеров отношение оптических плотностей (D1600/D760) равно 0,35, следовательно, количество связанного стирола у них идентично. Для гидрированного сополимера (СЭБС) данное отношение оптических плотностей оказалось ниже (табл. 2). Таким образом, количество связанного стирола у гидрированного термоэластопласта меньше, чем у полимеров ДСТ Л и ДСТ Р.

Таблица 1. Характеристические полосы поглощения стирольных термоэластопластов.

Полоса поглощения, см ⁻¹	Тип колебания	Отнесение полосы поглощения
540	$\delta(\text{CH-})$ в C_6H_6	Блоки, содержащие более пяти звеньев стирола
560	$\delta(\text{CH-})$ в C_6H_6	Изолированное звено полистирола
760	$\delta(\text{CH-})$ в C_6H_6	Ароматическое кольцо стирола
1600	$\nu(\text{C}=\text{C})$ в C_6H_6	Ароматическое кольцо стирола
910	$\delta(\text{CH}_2)$ в 1,2- в $\text{RHC}=\text{CH}_2$	Присоединение в положении 1,2 к бутадиену
1310	$\delta(\text{CH}=\text{CH})$ в 1,4-цис в $\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$	Присоединение в положении 1,4 к бутадиену, цис-изомер
1350	$\delta(\text{CH})$ в 1,4-транс в $\text{R}_1\text{HC}=\text{CHR}_2$	Присоединение в положении 1,4 к бутадиену, транс-изомер
1720	$\delta(\text{C}=\text{O})$	Анализ окисления термоэластопластов

Определение структуры полистирольных блоков проведено по полосам поглощения в области от 500 до 600 см⁻¹. Известно, что изолированное звено стирола поглощает ИК-излучение при 560 см⁻¹. Кроме того, согласно литературным данным [14], можно определять длину блоков стирола у блоксополимеров. Отношение оптических плотностей (D540/D560) для ДСТ Л, ДСТ Р и СЭБС составляет 2,57, 2,53 и 2,09 соответственно. Таким образом, установлено, что блоки с большим количеством звеньев стирола характерны для линейного ДСТ, с меньшим – для СЭБС.

Таблица 2. Отношение оптических плотностей некоторых характеристических полос в ИК-спектрах блоксополимеров.

Полимер	Отнесение отношения оптических плотностей			
	Определение связанного стирола	цис-1,4/1,2-звенья	цис-1,4/транс-1,4	Определение длины ПС-блоков
	D1600/D760	D1310/D910	D1310/D1350	D540/D560
ДСТ Л	0,35	0,12	1,00	2,57
ДСТ Р	0,35	0,10	1,00	2,53
СЭБС	0,29	1,09	–	2,09

Для анализа состава полибутадиенового блока использованы полосы поглощения, связанные с деформационными колебаниями в цис-1,4 (1310 см⁻¹), 1,2-звеньях (910 см⁻¹) и транс-1,4 (1350 см⁻¹) двойных связей [14]. В зависимости от отношения их оптических плотностей возможно определить тип преобладающих двойных связей в термоэластопластах (табл. 2). Установлено, что у ДСТ Л и ДСТ Р количество 1,2-звеньев преобладает над 1,4-цис звеньями. Известно, что СЭБС является продуктом гидрирования блоксополимера бутадиена и стирола [2], поэтому на спектре присутствуют полосы поглощения, относящиеся к деформационным колебаниям двойных связей при 910 и 1310 см⁻¹ с оптической плотностью менее 0,015 от. ед.

Различная микроструктура ТЭП проявляется в их реологических характеристиках. Реологическое поведение блоксополимеров бутадиена и стирола линейного и радиального строения рассматривали в интервале температур от 140°C до 190°C. У гидрированного блоксополимера, в отличие от СБС, вязкость на порядок выше и значительно меньше зависит от температуры. Поэтому реологические свойства СЭБС оценивали в интервале от 160°C до 190°C.

На рис. 2 представлены типичные зависимости вязкости исследованных сополимеров от скорости сдвига.

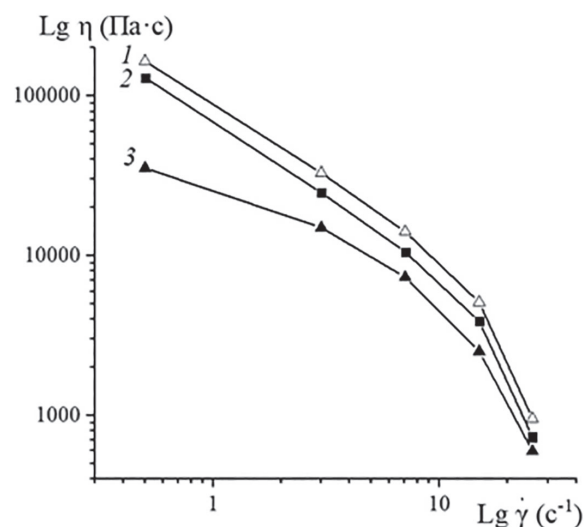


Рис. 2. Зависимость вязкости от скорости сдвига при 160° для термоэластопластов: 1 – СЭБС, 2 – ДСТ Р, 3 – ДСТ Л.

Характер течения полимеров является ярко выраженным неньютоновским. По результатам исследования реологических характеристик построены зависимости вязкости при частоте 3 Гц от температуры (рис. 3), из которых следует, что применительно к бутадиен-стирольным сополимерам их можно разделить на несколько участков: два линейных и один, соответствующий резкому снижению значения вязкости. Температурная зависимость вязкости для СЭБС в выбранном температурном интервале линейна.

Для данных термоэластопластов рассчитаны энергии активации вязкого течения для каждого температурного интервала (табл. 3).

Таблица 3. Энергия активации вязкого течения блоксополимеров.

Блоксополимер	Температурный интервал, °C	E_a , кДж/моль
ДСТ 30Л	140–160	9,7
	175–190	4,2
ДСТ 30Р	130–145	15,6
	160–180	8,8
СЭБС	160–190	12,0

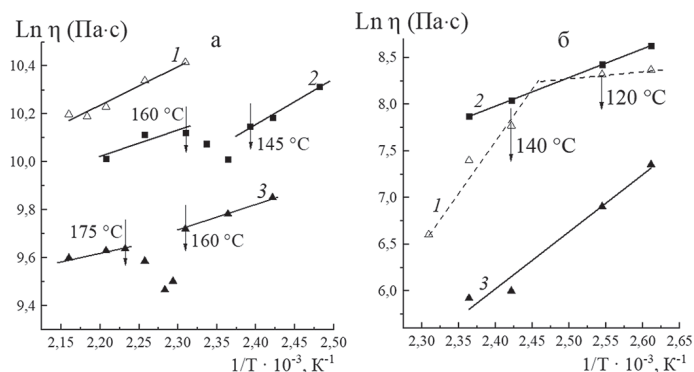


Рис. 3. Логарифмическая зависимость вязкости от обратной температуры для исходных (а) и маслonaполненных (б) термоэластопластов: 1 – СЭБС, 2 – ДСТ 30 Р, 3 – ДСТ 30Л.

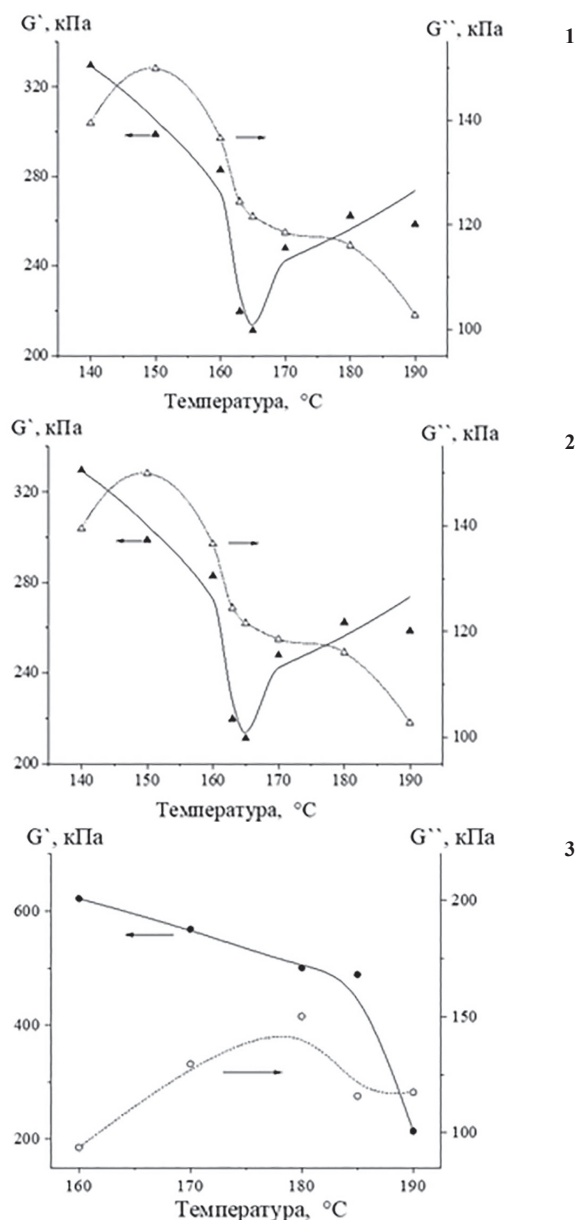


Рис. 4. Температурные зависимости модуля накопления и потерь термоэластопластов при частоте 3 Гц: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

Для разветвленного блоксополимера (ДСТ-30Р) явление экстремального снижения вязкости наблюдается при меньшей температуре (145°C), чем для линейного (ДСТ-30Л). Данный факт можно объяснить меньшей длиной блоков полистирола радиального сополимера, чем в случае линейного, для которого эффект снижения вязкости наблюдается при температуре 160°C. Короткие блоки формируют меньшие по размеру домены стирола, которые перестраиваются быстрее, чем более крупные упорядоченные образования линейного блоксополимера. Аналогичное поведение термоэластопластов описано ранее в работах [16, 17]. Авторы [16] обнаружили нелинейную логарифмическую зависимость об-

ратного показателя текучести от обратной температуры с перегибом примерно при 170°C для линейного СБС марки Cariflex 1102 (содержание стирола 30%). Подобное поведение блоксополимеров авторы работ [16, 17] связывают с двухфазностью, а явление экстремального снижения вязкости – с переходом «порядок-беспорядок».

При температурах ниже температуры наблюдаемых переходов (рис. 3) вязкость определяется совместным перемещением стирольной и бутадиеновой фаз. При достижении температуры перехода происходит, по всей видимости, нарушение регулярности надмолекулярной структуры блоксополимеров, повышение неоднородности, и, как следствие, снижение вязкости. В дальнейшем вязкость системы повышается, что может быть связано с процессом взаиморастворимости стирольных и бутадиеновых блоков.

Данный вывод согласуется с характером фазовой диаграммы полистирол-сополимер бутадиена и стирола [18], из которой следует, что система вплоть до 250°C остается однофазной.

Нелинейность зависимости вязкости от температуры для исследованных сополимеров подтверждена и для модулей накопления и потерь (рис. 4). Причем наиболее ярко отклонение от линейности представлено для модуля накопления.

При рассмотрении явления «порядок-беспорядок» также учли возможность влияния на характер течения и температурную зависимость вязкости химических изменений в структуре цепи полимеров, происходящих под действием высоких температур. С этой целью провели анализ методом ИК-спектроскопии образцов исследуемых бутадиен-стирольных сополимеров, извлеченных из рабочего узла реометра после оценки реологических показателей (рис. 5).

Важной характеристикой ИК-спектров полимеров, подвергшихся термодеструкции, является область 1700–1780 см⁻¹, соответствующая колебаниям связи группы –C=O. На спектрах бутадиен-стирольных блоксополимеров проявляется широкая полоса поглощения при 1720 см⁻¹ только после обработки при 180°C (рис. 5). До температуры начала термоокислительной деструкции спектры блоксополимеров идентичны.

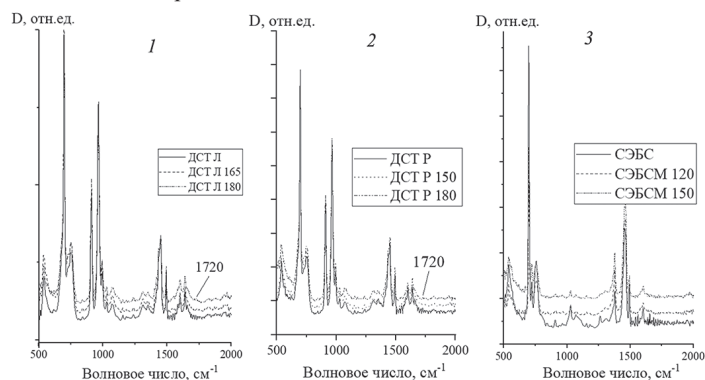


Рис. 5. ИК-спектры термоэластопластов после испытаний в реометре при различных температурах: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

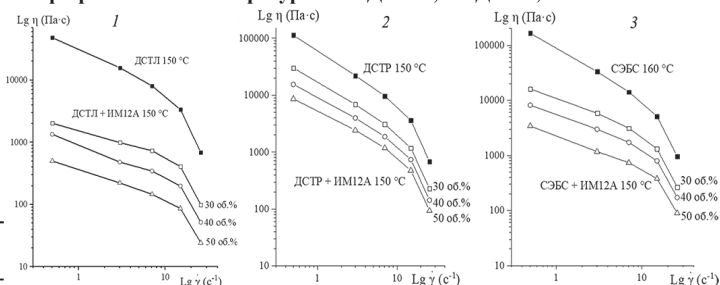


Рис. 6. Зависимость вязкости от скорости сдвига в двойных логарифмических координатах маслonaполненных блоксополимеров: 1 – ДСТ Л, 2 – ДСТ Р, 3 – СЭБС.

Следовательно, изменения на температурных зависимостях вязкости термоэластопластов можно связать с изменением их микроstructures без вклада продуктов термической деструкции.

На завершающем этапе исследования определили влияние индустриального масла (ИМ-12А) на реологические свойства, в том числе, на температурную зависимость вязкости. Введение индустриального масла резко снижает вязкость полимеров (рис. 6).

Наибольшему изменению подвергается вязкость линейных блоксополимеров, в отличие от ДСТ Р. Согласно [19], при введении пластификатора переходы смещаются в область низких температур, поэтому на температурной зависимости вязкости для маслonaполненного СЭБС наблюдается излом (рис. 3). Такое поведение блоксополимера, согласно полученным ИК-спектрам (рис. 5), не может быть связано с продуктами термической деструкции.

Заключение

Исследована микроструктура сополимеров бутадиена и стирола различного состава. Установлено, что структура бутадиеновых фрагментов цепи у отечественных ТЭП представлена преимущественно 1,2-звеньями. Установлено, что для блоксополимеров линейного и радиального строения характерен эффект экстремального снижения вязкости в интервале от 155°C до 170°C, связанный с изменением физического состояния полистирольной фазы и возможного частичного взаиморастворения стирольных и бутадиеновых фрагментов. Показано, что при введении индустриального масла температурный интервал экстремального снижения вязкости для ДСТ смещается в сторону больших температур.

Исследования проведены в соответствии с программой инициативной темы 195-ИТХТ.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА при поддержке Минобрнауки России в рамках Соглашения №075-15-2021-689 от 01.09.2021 г

Литература

1. Holden G. Understanding thermoplastic elastomers. Munich: Hanser. 2000. P. 15–35. ISBN: 1569902895 / 9781569902899.
2. Холден Д., Крихельдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласты. СПб.: Профессия, 2011. 720 с. ISBN: 978-5-91884-033-7.
3. Yu X. et.al. Morphology and mechanical properties of styrene-ethylene-butylene-styrene triblock copolymer/high-density polyethylene composites // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 107, N 2. P. 726–731. DOI: 10.1002/app.26967.
4. Bassani A., Pessan L.A., Hage E. Toughening of polypropylene with styrene/ethylene-butylene/styrene tri-block copolymer: Effects of mixing condition and elastomer content // Journal of applied polymer science. 2001. Vol. 8, N 9. P. 2185–2193. DOI: 10.1002/app.2066.
5. Raha S., Kao N., Bhattacharya S. N. Modification of styrene-ethylene-butylene-styrene copolymer microstructure by polystyrene homopolymer and evolution of a cocontinuous blend morphology // Polymer Engineering & Science. 2012. Vol. 52, N12. P. 2559–2572. DOI: 10.1002/pen.23217.
6. Гордеева И.В. Влияние процесса старения на свойства дорожных битумных вяжущих, содержащих термоэластопласты и резиновую крошку, получаемую методом высокотемпературного сдвигового измельчения // Тонкие химические технологии. 2014. Т. 3, №3. С.64–70. EDN: SGLJYV.
7. Zhang F., Hu C. The research for thermal behaviour, creep properties and morphology of SBS-modified asphalt // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2015. N121. P. 651–661. DOI: 10.1007/s10973-015-4595-z.
8. Гордеева И.В., Наумова Ю.А., Дударева Т.В., Красоткина И.А., Никольский В.Г. Композиционный модификатор асфальтобетонов, получаемый методом высокотемпературного сдвигового соизмельчения шинной резины и СБС-термоэластопласта // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13, №5. С. 38–48. DOI: 10.32362/2410-6593-2018-13-5-38-48.
9. Chen W.C., Lai S.M., Chen C.M. Preparation and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: I. Effect of clay content and compatibilizer types // Polymer international. 2008. Vol. 57, №3. P. 515–522. DOI: 10.1002/pi.2377.
10. Laus M., Francescangeli O., Sandrolini F. New hybrid nanocomposites based on an organophilic clay and poly(styrene-b-butadiene) copolymers // Journal of Materials Research. 1997. Vol. 12. P. 3134–3139. DOI: 10.1557/JMR.1997.0409.
11. Аскадский А.А., Андриященко Т.А., Зубов П.И. Структура и свойства блоксополимеров полистирола с полибутадиеном // Успехи химии. 1984. Т. 53, №8. С. 1380–1402. DOI: 10.1070/RC1984v053n08ABEH003124.
12. Matsen M.W., Schick M. Self-assembly of block copolymers // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 1996. Vol. 1, N3. P. 329–336. DOI: 10.1016/S1359-0294(96)80128-2.
13. Bates F.S. and et.al. Influence of shear on the hexagonal-to-disorder transition in a diblock copolymer melt // Macromolecules. 1994. Vol. 27, N20. P. 5934–5936. DOI: 10.1021/ma00098a060.
14. Дехант Й., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. /пер. с немецкого В. Архангельского. под ред. Э.Ф. Олейника. М.: Химия. 1976. 473 с.
15. Roe R.-J., Fishkis M., Chang J.C. Small-angle x-ray diffraction study of thermal transition in styrene-butadiene block copolymers // Macromolecules. 1981. Vol. 14. P. 1091–1103. DOI: 10.1021/ma50005a040.
16. Canevarolo S.V., Birley A.W., Hemsley D.A. Molten State Transition in Thermoplastic Rubber // British Polymer Journal. 1986. Vol. 18. P. 191–195. DOI: 10.1002/pi.4980180310.
17. Canevarolo S. V., Mattoso L. H. Preferential plasticization of SBS triblock copolymer // British Polymer Journal. 1990. Vol. 22. P. 137–141. DOI: 10.1002/pi.4980220207.
18. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справочник. Киев: Наукова думка. 1987. 169 с.
19. Yongkun, W., Junjie, Y., Wenchao, T. Shape Memory Polymer Composites of Poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) Copolymer/Liner Low Density Polyethylene/Fe₃O₄ Nanoparticles for Remote Activation // Applied Science. 2016. Vol. 6, N11. P. 2–9. DOI: 10.3390/app6110333.