

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXIV

№ 10

1982

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА СОВМЕСТИМОСТИ БЛОКОВ В БЛОК-СОПОЛИМЕРАХ

Тагер А.А., Адамова Л.В., Колмакова Л.К.,
Нохрина Н.Н., Валецкий П.М., Роговина Л.З.,
Сторожук И.П.

Методом определения свободных энергий смешения Δg_x изучена термодинамическая совместимость блоков трехблочного сополимера поли-бутадиен – полистирол – полибутиадиен и ряд полиблочных сополимеров, а также смесей соответствующих гомополимеров. Показано, что смешение полистирола и полибутиадиена сопровождается положительными значениями Δg_x , причем гомополимеры более несовместимы в смесях, чем в блок-сополимерах. В поли-(арилатдиметилсилоксановых) блок-сополимерах компоненты также несовместимы, и с увеличением молекулярной массы блоков их разделение облегчается. Для блок-сополимеров, содержащих полиариленсульфоноксид, происходит изменение знака свободной энергии смешения с изменением состава системы.

Известно, что блок-сополимеры в отличие от статистических сополимеров и смесей полимеров обладают не промежуточными свойствами, а сочетают свойства обоих гомополимеров. Однако это возможно только в том случае, если блоки являются несовместимыми. Отсюда следует, что свойства блок-сополимеров зависят от полноты разделения блоков, т. е. от их совместимости. Поэтому вопросам термодинамики совместимости блоков и их разделения уделяется очень большое внимание.

До последнего времени эти вопросы решались теоретически [1–4]. Предложенные теории являются достаточно строгими, но они, как любые теории, основаны на определенных моделях, не всегда отвечающих реальным системам. Кроме того, полученные уравнения в ряде случаев не позволяют рассчитать свободную энергию разделения блоков, так как в них входят различные параметры, которые большей частью неизвестны [1]. Этих недостатков лишены экспериментальные методы определения термодинамических параметров, которые не требуют использования моделей.

Задача данной работы – экспериментальное изучение термодинамической совместимости блоков, под которой мы понимаем их взаимную растворимость (или смешиваемость), обусловленную наличием термодинамического сродства, количественно оценивающегося свободной энергией смешения ΔG . Для этой цели мы применили метод, предложенный Тагером [5, 6] для определения свободной энергии смешения гомополимеров, который подробно изложен в работах [7–9]. Этот метод был применен для систем полимер – полимер [10], полимер – олигомер [11], взаимопроникающих сеток [12] и привитых сополимеров [13]. Использовали уравнения, иллюстрирующие два возможных пути смешения блоков и изменения свободной энергии Гиббса при различных процессах.

Первый путь получения раствора III:

1 г гомополимера I + растворитель = раствор I (ΔG_I)

1 г гомополимера II + растворитель = раствор II (ΔG_{II})

раствор I + раствор II = раствор III (ΔG_{IV})

Второй путь:

1 г гомополимера I + 1 г гомополимера II = блок-сополимер (ΔG_x)

1 г блок-сополимера + растворитель = раствор III (ΔG_{III}).

Энергия Гиббса не зависит от пути процесса, и ее изменения по обоим путям равны. Если общий растворитель взят в большом количестве и дальнейшее его добавление не приводит к изменению свободной энергии, можно предположить, что свободная энергия смешения разбавленных растворов I и II $\Delta G_{IV}=0$. Тогда для 1 г блок-сополимера

$$\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}), \quad (1)$$

где ω_1 и ω_2 — весовые доли блоков в блок-сополимере, ΔG_I , ΔG_{II} , ΔG_{III} — свободные энергии смешения 1 г гомополимеров I и II и блок-сополимера с общим растворителем, рассчитанные на основании экспериментальных данных по последовательной изотермической сорбции паров общего растворителя на образцах гомополимеров и блок-сополимеров. Для сравнения таким же способом определяли свободную энергию смешения гомополимеров при образовании ими смесей.

Были изучены трехблочные блок-сополимеры ПС и полибутадиена (ПБ), взятые в качестве модельных соединений с заведомо несовместимыми блоками, и три полиблочные блок-сополимера, синтезированные методом поликонденсации в растворе [14–16].

Трехблочные блок-сополимеры стирола и бутадиена (ПБ – ПС – ПБ)¹ содержали блок ПС с $M=40\ 000$ и ПБ с $M=80\ 000$ и отличались весовым соотношением блоков. Для приготовления смесей использовали высокомолекулярные образцы ПС с $M=300\ 000$ и ПБ с $M=300\ 000$, а также олигомерный ПБ с $M=4000$.

Одним из блоков всех полиблочных блок-сополимеров был полиарилат на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина (ПА), вторым блоком служили олигомерные полидиметилсиликсан (ПДМС), полиэтиленоксид (ПЭО) и полиириленсульфоноксид (ПАСО) на основе дифенилпропана и 4,4-дихлордифенилсульфона.

Молекулярные массы блоков ПДМС в блок-сополимерах ПА – ПДМС составляли 14 800, 7400 и 2500 при молекулярной массе блока ПА 5000; соответственно содержание ПА составляло 23, 40 и 66 вес.%. Число пар блоков в блок-сополимерах варьировали от 3 до 8. Для приготовления смесей использовали как олигомеры, соответствующие по молекулярной массе блокам (ПА с $M=5000$; ПДМС с $M=7400$), так и высокомолекулярные гомополимеры (ПА с $M=60\ 000$, ПДМС с $M=10^6$).

Изменения состава блок-сополимера ПА – ПЭО при постоянной длине ПА-блока ($M=5000$) достигали изменением длины блока ПЭО от $M=400$ до 15 000. Число пар блоков в макромолекуле составляло 6–10. Исследовали смеси олигомерных блоков, приготовленные на основе олигоарилата с $M=5000$ и ПЭО с $M=6000$. Поли-(арилат-ариленсульфоноксидные) блок-сополимеры (ПАСО) содержали от 3 до 90% ариленсульфоноксидного блока, молекулярная масса которого составляла 4800.

При моделировании полиблочных блок-сополимеров смесями олигомеров применяли олигомеры с «закрытыми» концевыми группами, так как концевые функциональные группы (которые отсутствуют в ПБС) могут при смешении олигомеров играть существенную роль.

Для изучения сорбции паров растворителя из всех блок-сополимеров, гомополимеров и их смесей готовили пленки из 5%-ных растворов в хлороформе, которые тщательно высушивали при комнатной температуре и остаточном давлении 10^{-7} Па.

Сорбцию паров хлороформа изучали с помощью весового варианта сорбции и установки, описанной в работе [17], с чувствительностью кварцевых спиралей 0,2–0,5 мм/мг.

Блок-сополимер ПС–ПБ. На рис. 1 представлены изотермы сорбции для блок-сополимеров и смесей. Все изотермы имеют вид вогнутых кривых, характерных для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии. Обращает на себя внимание влияние соотношения блоков на сорбционную способность и порядок расположения изотерм: меньше всего сорбирует ПС и больше всего ПБ. По мере увеличения содержания в блок-сополимере стирола сорбционная способность изменяется не аддитивно: блок-сополимер, содержащий небольшое количество бутадиена, сорбирует пары хлороформа значительно больше, чем сам ПС; с дальнейшим увеличением ПБ сорбционная способность заметно уменьшается и снова возрастает для образца с соотношением ПС : ПБ = 1 : 1. Очевидно, это связано с разным характером молекулярной упаковки блок-сополимеров.

¹ Авторы благодарят П. И. Зубова и Я. М. Розиноера, любезно предоставивших образцы блок-сополимеров, синтезированные в Воронежском филиале ВНИИСК.

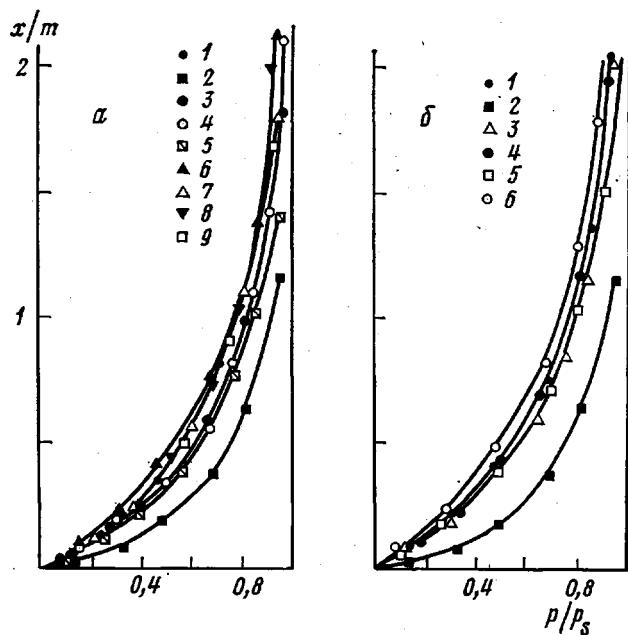


Рис. 1. Изотермы сорбции паров хлороформа полибутидienом (1) и полистиролом (2), а также образцами блок-сополимеров ПБ – ПС – ПБ, содержащими 84 (3), 80 (4), 70 (5), 52 (6), 49 (7) и 30% стирола (8) (9 – предельно упорядоченный «суперкристалл», содержащий 30% стирола) (а) и образцами смесей ПС – ПБ, содержащими 70 (3), 50 (4), 30 (5) и 10% ПС (6) (б)

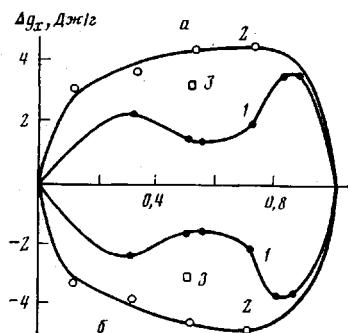


Рис. 2

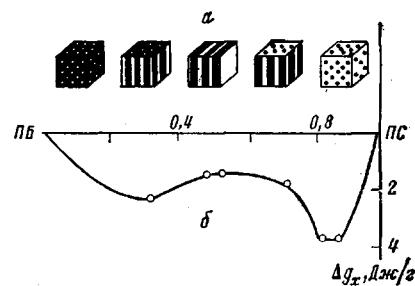


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость средней свободной энергии смешения (а) и разделения (б) от состава системы для блок-сополимера ПБ – ПС – ПБ (1); смеси высокомолекулярных гомополимеров (2) и смеси ПС ($M=300\ 000$) и ПБ ($M=4000$) (3)

Рис. 3. Типы структур, обнаруженных в блок-сополимерах ПС – ПБ (а) и концентрационная зависимость свободной энергии смешения Δg_x для блок-сополимера ПБ – ПС – ПБ (б)

На основании изотерм сорбции рассчитывали [5, 6] величины ΔG_1 , ΔG_{II} и ΔG_{III} , которые подставляли в уравнение (1). При этом была получена зависимость средней свободной энергии смешения блоков в блок-сополимере от состава, представленная на рис. 2, а. Из рисунка видно, что как для блок-сополимеров, так и для смесей ПС – ПБ во всей области составов свободная энергия смешения положительна. Это означает, что процесс смешения этих гомополимеров самопроизвольно произойти не может: они несовместимы, что соответствует лит. данным [1, 3, 18]. Несовместимость компонентов проявляется и в смеси высокомолекулярного ПС с олигомерным ПБ ($M=4000$).

Положительная величина Δg_x – это работа, которую нужно затратить для образования однофазного блок-сополимера. Она равна и противопо-

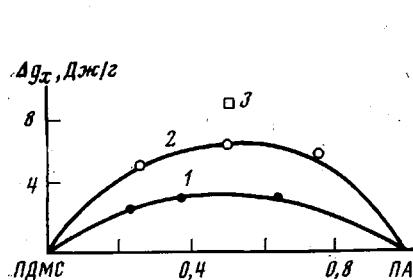


Рис. 4

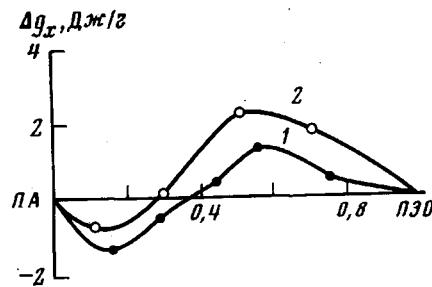


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость средней свободной энергии смешения Δg_x от состава для блок-сополимера ПА – ПДМС (1), смеси олигомеров (2) и смеси высокомолекулярных гомополимеров (3)

Рис. 5. Зависимость средней свободной энергии смешения Δg_x от состава для блок-сополимера ПА – ПЭО (1) и смеси олигомеров (2)

ложна по знаку свободной энергии разделения блоков, представленной на рис. 2, б, являющимся по существу обратным рис. 2, а.

Из рис. 2, б отчетливо видно, что кривая смесей проходит ниже кривой блок-сополимеров, т. е. разделение блоков сопровождается меньшей свободной энергией, чем разделение смесей. Это означает, что блоки ПБ и ПС более совместимы в блок-сополимерах, чем в смесях, что согласуется с современными теоретическими представлениями [1, 2]. Кривая 1 имеет два максимума, что отвечает немонотонному характеру сорбционной способности блок-сополимеров и, по-видимому, объясняется различием в их структуре. Известно [19], что для блок-сополимеров ПС и ПБ в зависимости от соотношения блоков обнаружено 5 типов структур: сферические домены ПБ, диспергированные в матрице ПС, цилиндрические домены ПБ в матрице ПС, слоистые структуры, состоящие из чередующихся ламелей ПС и ПБ в области близких концентраций обоих блоков, цилиндрические домены ПС в матрице ПБ и сферические домены ПС в матрице ПБ.

Структура исследованных нами блок-сополимеров не определена, и поэтому неизвестно, существуют ли в них эти пять типов структуры. Тем не менее различные участки кривой 1 рис. 3 можно соотнести с этими типами структуры. Так, наибольшие значения свободной энергии соответствуют формированию цилиндрических доменов, а наименьшие наблюдаются при образовании ламелярных структур. Это согласуется с данными Мейера [5], рассчитавшего свободные энергии разделения блоков для блок-сополимеров различной структуры: при объемной доле блока А $\varphi_A < 0,20$ наиболее низкую свободную энергию имеют сферические домены, при $\varphi_A = 0,20 - 0,30$ наиболее устойчивы цилиндрические домены, а при $\varphi_A > 0,30$ ламелярные.

Помимо указанных образцов мы располагали анизотропным образцом блок-сополимера ПС – ПБ – ПС, содержащего 30% ПС, полученным экструзией Годовским. Интересно отметить, что при одном и том же составе блок-сополимеров различие в их структуре не сказывается на их сорбционной способности (рис. 1, а).

Полиблочные блок-сополимеры ПА – ПДМС. Изотермы сорбции паров хлороформа на образцах ПА, всех смесей и всех блок-сополимеров имеют вид S-образных кривых с выпуклым кверху участком с областью малых давлений паров хлороформа. Как было показано, такой вид изотерм, неоднократно наблюдавшийся при сорбции паров растворителей на ПА [20, 21], характерен для рыхлоупакованных полимеров. Он обусловлен одновременным протеканием процессов набухания и физической адсорбции. Изотермы для ПДМС имеют вид кривых, вогнутых к оси абсцисс во всей области составов.

На рис. 4 представлены зависимости свободной энергии смешения от

состава для блок-сополимеров и смесей, рассчитанные из изотерм сорбции. Из рисунка следует, что в обоих случаях $\Delta g_s > 0$, т. е. олигомерные ПА и ПДМС несовместимы. Это является результатом большой разницы в параметрах растворимости этих олигомеров и согласуется с наличием двух температур стеклования этих систем [14], с диаграммами состояния систем ПА – ПДМС – растворитель и с особенностями структуры [22].

Из рис. 4 следует также, что компоненты более несовместимы в том случае, когда они не соединены химическими связями, т. е. в блок-сополимерах они более совместимы, чем в аналогичных им смесях, что согласуется с теорией Мейера.

Результат противоположен данным, приведенным в работе [22]. Это связано с тем, что ранее для смесей использовали олигомеры с «незакрытыми» концевыми группами. Их смешение, естественно, отличается от смешения блоков в блок-сополимерах, что лишний раз подчеркивает необходимость использования олигомеров без концевых функциональных групп при применении предложенного нами метода.

Положительное значение Δg_s смешения двух высокомолекулярных полимеров больше, чем Δg_s двух олигомеров. Это означает что с увеличением молекулярной массы разделение блоков облегчается, что также согласуется с теорией.

Блок-сополимеры ПА – ПЭО. Зависимость величины Δg_s от состава блок-сополимеров и смесей представлена на рис. 5, из которого следует, что в обоих случаях Δg_s при изменении состава изменяет знак. В области содержаний ПЭО до ~30% $\Delta g_s < 0$, т. е. компоненты совмещаются, при большом содержании ПЭО $\Delta g_s > 0$, т. е. компоненты несовместимы. Этот вывод находится в соответствии с термомеханическими исследованиями этих блок-сополимеров [15]: блок-сополимеры и аналогичные им смеси, содержащие до 29% ПЭО, характеризуются одной T_c . (В композициях, в которых содержится более 29% ПЭО, как для блок-сополимера, так и для смеси наблюдали две температуры перехода: T_c , соответствующая T_c ПА, и T_{pl} ПЭО.) Диаграммы состояния этих систем, полученные калориметрически [23] и в растворах [15], также свидетельствуют о том, что до 30% ПЭО растворяется в ПА.

Так же как и в предыдущих случаях, кривая блок-сополимеров расположена ниже кривой смесей, т. е. блок-сополимеры разделяются хуже смесей.

Блок-сополимеры ПА – ПАСО. В отличие от предыдущих двух полиблочных сополимеров этот блок-сополимер содержит только относительно жесткие блоки с высокой температурой стеклования. Такие блок-сополимеры, полученные методом поликонденсации в растворе, формально, по данным термомеханических исследований, однофазны. Однако растворы блок-сополимеров, содержащие 10–40% блоков ПАСО, а также пленки, отлитые из этих растворов, являются мутными в отличие от прозрачных пленок, полученных из растворов блок-сополимеров при меньших и больших содержаниях ПАСО [16].

На рис. 6 представлены изотермы сорбции паров хлороформа на образцах блок-сополимеров. Все они имеют вид S-образных кривых, свидетельствующих о рыхлой структуре, образованной жесткими блоками, причем эта структура особенно разрыхляется в области малых содержаний ПАСО. Это отражается и на концентрационной зависимости Δg_s , представленной на рис. 7. При содержаниях ПАСО выше 40–50% $\Delta g_s < 0$, т. е. олигомеры совмещаются друг с другом, причем лучше совмещаются в блок-сополимерах, чем в смесях. При меньших содержаниях ПАСО Δg_s становится положительной величиной, т. е. компоненты не совмещаются.

Изменение знака свободной энергии смешения с изменением состава смесей мы обнаруживали и ранее при смешении высокомолекулярных ароматических соединений с олигомерными эпоксидными смолами ароматического строения [11]. Это неудивительно, так как близость химического строения макромолекул не является достаточным условием для их совместимости [7]. Кроме того, наличие одной T_c также не всегда является однозначным указанием на совместимость полимеров [24]. Удиви-

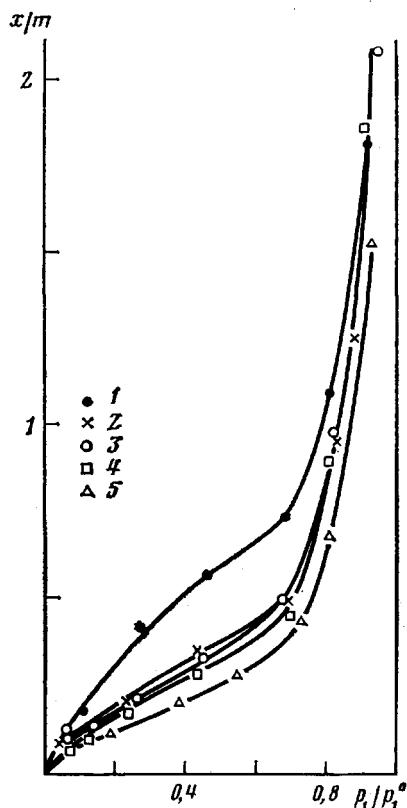


Рис. 6

Рис. 6. Изотермы сорбции паров хлороформа на образцах блок-сополимеров ПА - ПАСО, содержащих 13 (1), 32 (2), 50 (3), 71 (4) и 85% ПАСО (5)

Рис. 7. Зависимость средней свободной энергии смещения Δg_x от состава для блок-сополимера ПА - ПАСО (1) и смеси олигомеров (2)

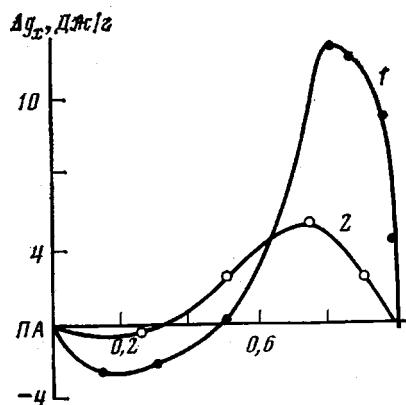


Рис. 7

тельный является тот факт, что кривая блок-сополимеров (рис. 7) в области несовместимых систем расположена выше кривой смесей, т. е. олигомеры менее совместимы именно в блок-сополимерах, что противоречит теоретическим расчетам [1] и экспериментальным данным для других систем.

Очевидно, с этим фактом связаны аномалии в механических свойствах этих блок-сополимеров и в реологических свойствах их растворов, которые наблюдали в работе [16]. Эти особенности, а также мутность растворов и пленок в указанном интервале составов требуют дальнейшего исследования.

Рассмотренные результаты позволяют считать, что термодинамические исследования процессов совмещения или разделения блоков в блок-сополимерах являются очень информативными: они дают представления о различии в поведении блок-сополимеров и смесей, о взаимной растворимости или совместимости в зависимости от соотношения гомополимеров.

Литература

1. Meier D. I. J. Polymer Sci. C, 1969, № 26, p. 81.
2. Krause S. Macromolecules, 1970, v. 3, № 1, p. 84.
3. Bianchi U., Pedemonte E., Turturro A. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 11, p. 785.
4. Helfand E., Wasserman Z. R. Polymer Engng Sci., 1977, v. 17, N 8, p. 582.
5. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Цилиноткина М. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 6, с. 1423.
6. Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.
7. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978, с. 544.
8. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. Polymer - Polymer Miscibility. N. Y.: Acad. Press, 1979, p. 370.
9. Кулезнеев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 303.
10. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Шарова И. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2766.
11. Адамова Л. В., Тагер А. А., Карпова М. Д., Неруш Н. Т., Салазкин С. Н., Выгодский Я. С., Булгакова И. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 388.

12. Липатов Ю. С., Корабанова Л. В., Храмова Т. С., Сергеева Л. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 46.
13. Голендер Б. А., Тушмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. Докл. АН УзбССР, 1976, № 11 с. 39.
14. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Валецкий П. М., Нехаенко Е. А., Генин Я. В., Захарова Н. И., Левин Е. И., Долгоплоск С. Б., Виноградова С. В., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 2, с. 393.
15. Роговина Л. З., Кротов Н. И., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Левин Е. И., Генин Я. В., Слонимский Г. Л., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 3, с. 526.
16. Сторожук И. П., Широкова Л. Б., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Никифорова Г. Г., Виноградова С. В., Коршак В. В., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 152.
17. Тагер А. А., Каргин В. А. Коллоидн. ж., 1948, т. 10, № 6, с. 455.
18. Campos-Lopez E., Mc Intyre D., Fetter L. J. Macromolecules, 1973, v. 6, № 3, p. 415.
19. Ношей А., Мак-Граг Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980, с. 92.
20. Тагер А. А., Чилипогтина М. В. Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 1, с. 152.
21. Тагер А. А., Колмакова Л. К., Бессонов Ю. С., Салазкин С. Н., Трофимова И. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1475.
22. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 2, с. 428.
23. Годовский Ю. К., Брауде Л. М., Шибанов Ю. Д., Левин Е. И., Валецкий П. М., Виноградова С. В., Коршак В. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 127.
24. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси/Пер. с англ. Годовского Ю. К., Папкова С. П.. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 550.

Уральский
государственный
университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
2.II.1981

THERMODYNAMICS OF COMPATIBILITY OF BLOCKS IN BLOCK COPOLYMERS

*Tager A. A., Adamova L. V., Kolmakova L. K., Nokhrina N. N.,
Valetskti P. M., Rogovina L. Z., Starozhuk I. P.*

Summary

The thermodynamic compatibility of blocks in triblock copolymer polybutadiene – polystyrene – polybutadiene and some polyblock copolymers as well as in mixtures of corresponding homopolymers has been studied by method of the determination of free energies of mixing Δg_x . The mixing of polystyrene and polybutadiene was shown to be accompanied by positive values of Δg_x . In this case the polymeric components are more compatible in block copolymers than in mixtures. The components in poly(arylate-dimethylsiloxane) block copolymers are also incompatible, and their separation becomes easier with increasing of molecular mass of blocks. For block copolymers containing polyarylene sulfonoxide the sign of Δg_x is changed with the change of the system composition.