

УДК 541.64:536.7:532.9

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУРЫ СТУДНЕЙ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2002 г. Д. В. Плешаков, Ю. М. Лотменцев, Н. Н. Кондакова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 30.05.2001 г.
Принята в печать 09.08.2001 г.

В рамках решеточной модели проведена оценка термодинамической стабильности и параметров структуры студней на основе линейных и звездообразных блок-сополимеров. Рассчитаны диаграммы фазового состояния студней. Рассмотрено влияние термодинамического качества растворителя(пластификатора), молекулярной массы, структуры и состава блок-сополимера на равновесную концентрацию пластификатора в студне, радиус доменов минорного компонента и расстояние между доменами. Результаты расчетов сопоставлены с экспериментальными данными.

В последние годы термопластичные студни на основе линейных и звездообразных блок-сополимеров были объектами исследований многих авторов [1–7]. Пространственная сетка студней образуется в результате микрофазового разделения концевых (полистирол, поли- α -метилстирол) и центральных (полибутадиен, полизопрен, сополимеры этилена с пропиленом и этилена с бутиленом) блоков гельобразующих полимеров. В качестве пластификаторов в студнях используются неполярные масла, состоящие преимущественно из насыщенных алифатических углеводородов. При этих условиях полиароматические домены, выполняющие роль физических узлов сетки, распределяются в непрерывной матрице, состоящей из пластифицированных эластичных блоков.

Ранее изучали структуру [2–4], релаксационные [1, 5, 7] и реологические [6] свойства студней. Настоящая работа посвящена теоретической оценке термодинамической стабильности студней. Полученные результаты позволяют также оценить средние размеры полиароматических доменов и характерные расстояния между ними. Отметим, что теоретическому анализу микродоменных структур посвящено значительное число работ [8–18]. В ряде публикаций [9, 12, 13] рассматривалось влияние как селективного, так и неселективного растворителей на набухание блок-сополимеров, морфологию и размеры элементов суперрешетки. Вопросы термодинамической ста-

бильности термопластичных студней на основе блок-сополимеров ранее не обсуждались.

Теоретический анализ, выполненный ниже, основан на сравнительно простой решеточной модели растворов. Рассмотрим систему, состоящую из линейного трехблочного или звездообразного четырехлучевого блок-сополимера и селективного пластификатора. Обозначим концевые блоки полимера через A (минорный компонент) и центральные через B. Пусть пластификатор хорошо термодинамически совместим с блоками B, и практически не растворим в микрофазе, образованной блоками A. Наибольший интерес представляют термопластичные студни, содержащие значительное количество пластификатора, что обуславливает сферическую морфологию микродоменов минорного компонента [3].

Запишем уравнение для изменения свободной энергии системы при переходе из состояния изотропного раствора к микродоменной суперструктуре

$$\Delta G = -\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - T(\Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6), \quad (1)$$

где ΔH_1 – энталпия смешения блок-сополимера и пластификатора при образовании гомогенного раствора; ΔH_2 – энталпия образования тонкого несегрегированного слоя на поверхности доменов; ΔH_3 – энталпия смешения пластификатора и блоков B; ΔS_1 и ΔS_2 – уменьшение энтропии про-

E-mail: dvp@rctu.ru (Плешаков Дмитрий Викторович).

исходящее при фиксации звеньев, соединяющих блоки А и В, в поверхностном слое доменов; ΔS_3 и ΔS_4 – уменьшение энтропии, связанное с ограничением числа возможных конформаций блоков в микродоменной системе (блоки А могут находиться только внутри доменов, а блоки В – только в пластифицированной матрице); ΔS_5 и ΔS_6 – уменьшение энтропии, связанное с переходом блоков А и В в возмущенное (сжатое или растянутое) состояние.

В рамках решеточной модели выражения для изменения энталпии имеют вид

$$\Delta H_1 = kT[N(k_1 n_A + k_2 n_B) + n] \times (\chi_1 \Phi_A \Phi_1 + \chi_2 \Phi_B \Phi_1 + \chi_3 \Phi_A \Phi_B) \quad (2)$$

$$\Delta H_2 = kTn_{sh}(\chi_1 \Phi_A^{sh} \Phi_1^{sh} + \chi_2 \Phi_B^{sh} \Phi_1^{sh} + \chi_3 \Phi_A^{sh} \Phi_B^{sh}) \quad (3)$$

$$\Delta H_3 = kT(k_2 N n_B + n) \chi_2 \Phi_B^s \Phi_1^s \quad (4)$$

Здесь N – число молекул блок-сополимера в растворе; n_A и n_B – число сегментов в блоках А и В соответственно; n – число молекул пластификатора; n_{sh} – число молекул пластификатора и сегментов блоков А и В в несегрегированном слое; Φ_1 , Φ_A и Φ_B – объемные доли пластификатора и блоков А и В в изотропном растворе; Φ_1^s , Φ_A^s , Φ_B^s – объемные доли пластификатора и блоков А и В в несегрегированном слое; Φ_1^s , Φ_B^s – объемные доли пластификатора и блоков В в эластичной матрице после сегрегации; χ_1 , χ_2 , χ_3 – параметры межмолекулярного взаимодействия; k – константа Больцмана; T – температура. Коэффициенты $k_1 = 2$, $k_2 = 1$ для линейного и $k_1 = 4$, $k_2 = 4$ для звездообразного блок-сополимера. В соответствии с работой [8], для величины n_{sh} можно записать соотношение

$$n_{sh} = \frac{3k_1 N n_A \Delta R}{R}, \quad (5)$$

где R – радиус сферического домена; ΔR – толщина поверхностного несегрегированного слоя.

Макромолекула линейного блок-сополимера содержит два сегмента, соединяющих блоки А и В, макромолекула звездообразного – четыре. Величина ΔS_1 характеризует уменьшение энтропии, происходящее при фиксации первого из этих сегментов в поверхностном слое доменов. Оценим вероятность расположения соединительных сегментов в изотропном растворе. Если общее число ячеек решетки равно

$$N(k_1 n_A + k_2 n_B) + n,$$

то число ячеек, доступных для соединительного сегмента i макромолекулы после того, как в решетке расположились $i - 1$ макромолекул, есть

$$(N - i + 1)(k_1 n_A + k_2 n_B) + n$$

Тогда вероятность расположения соединительных сегментов в изотропном растворе записывается как

$$W_1 = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left(N - i + 1 + \frac{\Phi_1}{1 - \Phi_1} N \right) (k_1 n_A + k_2 n_B) \quad (6)$$

Уравнение для вероятности расположения соединительных сегментов в поверхностном слое доменов имеет вид

$$W_2 = \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N (k_1 N - i + 1) \frac{3n_A \Delta R}{R} \quad (7)$$

При его выводе была использована методика, изложенная в работе [8].

Проведя несложные преобразования уравнений (6) и (7) и применив формулу Больцмана, получим

$$\Delta S_1 = kN \left[\ln \frac{3n_A \Delta R}{(k_1 n_A + k_2 n_B)R} + \ln(1 - \Phi_1) + \frac{\Phi_1}{(1 - \Phi_1)} \ln \Phi_1 + k_1 \ln k_1 - (k_1 - 1) \ln(k_1 - 1) \right] \quad (8)$$

Отметим, что при $k_1 = 1$, $k_2 = 1$ и $\Phi_1 \rightarrow 0$ выражение (8) превращается в соответствующее уравнение для расплавов дилект-сополимеров [8].

Предположим, что домен, на поверхности которого зафиксирован первый соединительный сегмент макромолекулы блок-сополимера, является центральным элементом фрагмента суперрешетки. Остальные соединительные сегменты (один или три) могут фиксироваться в поверхностном слое центрального домена или в поверхностном слое доменов, входящих в ближайшую координационную сферу. Происходящее при этом изменение энтропии характеризует величина ΔS_2 . В свободном состоянии связующий сегмент находится внутри статистического клубка, образованного блоком В. Объем клубка

$$V_c = \frac{\pi}{6} \alpha_B^3 n_B^{3/2} l_B^3,$$

где l_B – длина сегмента В, α_B – коэффициент набухания блока В [19, 20]. Объем, доступный связующему сегменту в поверхностном слое домена,

$$V_s = \frac{3n_A \Delta R}{R} v$$

Здесь v – объем одной ячейки решетки [8]. Следовательно, для ΔS_2 можно записать уравнение

$$\Delta S_2 = k_3 k N \ln \frac{18 n_A \Delta R v}{\pi \alpha_B^3 R n_B^{3/2} l_B^3} \quad (9)$$

($k_3 = 1$ для линейного и $k_3 = 3$ для звездообразного блок-сополимера).

Перейдем к оценке величин ΔS_3 и ΔS_4 . Рассмотрим блок А, расположенный внутри домена. Обозначим L_Σ общее число ячеек решетки в объеме домена и L_S – число ячеек, находящихся на границе с несегрегированным поверхностным слоем. Очевидно, что

$$L_\Sigma = \frac{4\pi R^3}{3v} \quad (10)$$

$$L_S = \frac{4\pi R^2}{v^{2/3}} \quad (11)$$

Пусть z – координационное число решетки и z_s – координационное число ячеек решетки, расположенных на границе с поверхностным слоем ($z_s < z$, так как макромолекула не может покинуть границу домена). Тогда, учитывая выражения (10) и (11), для среднего координационного числа решетки внутри домена получим

$$z_A^m = z + \frac{3v^{1/3}}{R}(z_s - z)$$

Вероятность расположения блока А в ячейках неограниченной решетки

$$W_1 \sim z(z-1)^{n_A-2}$$

и внутри домена

$$W_2 \sim z_A^m(z_A^m - 1)^{n_A-2}$$

Следовательно, для ΔS_3 справедливо соотношение

$$\Delta S_3 = k_1 k N \left[\ln \frac{z_A^m}{z} + (n_A - 2) \ln \frac{z_A^m - 1}{z - 1} \right] \quad (12)$$

Проведя аналогичные рассуждения для блока В, расположенного вне домена, можно получить следующие уравнения:

$$z_B^m = z + \frac{3v^{1/3} k_1 n_A (1 - \phi_1)}{R(k_1 n_A \phi_1 + k_2 n_B)} (z_s - z) \quad (13)$$

$$\Delta S_4 = k_2 k N \left[\ln \frac{z_B^m}{z} + (n_B - 2) \ln \frac{z_B^m - 1}{z - 1} \right]$$

В настоящей работе во всех вычислениях $z = 12$, $z_s = 9$.

Уменьшение энтропии, связанное с переходом блоков А и В в возмущенное состояние, можно вычислить по хорошо известной формуле [21]

$$\Delta S_i = -k_j k N \left(\frac{3\alpha_K^2 - 3}{2} - \ln \alpha_K^3 \right), \quad (14)$$

где $i = 5, 6$; К = А, В; $j = 1$ если $i = 5$ и К = А, $j = 2$ если $i = 6$ и К = В; α_K – степень растяжения (или сжатия) блока А или В.

В соответствии с выводами работы [8]

$$\alpha_A = \frac{3R}{4n_A^{1/2} l_A} \quad (15)$$

(l_A – длина сегмента А).

Как было показано в работе [11], сферическому домену суперрешетки соответствует окружающий его фрагмент эластичной матрицы, так называемая шуба. В рамках решеточной модели объем шубы

$$V_{sh} = \frac{4\pi}{3} ((d + R)^3 - R^3) = (N_d n_B + n') v \quad (16)$$

Здесь d – наиболее вероятное расстояние между концами макромолекулы блока В; N_d – число блоков А, составляющих домен; n' – число молекул пластификатора, входящих в шубу. Очевидно, что

$$N_d = \frac{4\pi R^3}{3n_A v} \quad (17)$$

$$n' = N_d \frac{n_B \phi_1^s}{1 - \phi_1^s} \quad (18)$$

$$d = \left(\frac{2n_B}{3} \right)^{1/2} l_B \alpha_B \quad (19)$$

Отметим, что величина d для линейного триблок-сополимера характеризует расстояние между

Сравнение экспериментальных [3] и расчетных параметров структуры студней на основе линейного трибокс-сополимера ПС-сополимер этилена с пропиленом-ПС

$M \times 10^{-4}$ сополимера	Содержание ПС в макромолекуле, %	Концентрация сополимера в студне, %	R^θ , нм	R^{ex} , нм	R^* , нм	ΔR , нм	d^θ , нм	d^{ex} , нм	d^* , нм
10	35	6	5.3	6.6 ± 0.1	9.8	0.72	25.7	35.2 ± 0.5	48.1
		12	7.0	6.8 ± 0.1	11.4	0.84	25.7	26.5 ± 0.7	42.1
		18	8.4	7.2 ± 0.1	12.4	0.92	25.7	22.9 ± 0.2	38.4
	20	6	6.3	8.5 ± 0.1	11.3	0.73	40.4	55.6 ± 0.9	72.4
		12	8.3	9.2 ± 0.1	13.0	0.84	40.4	42.0 ± 0.9	63.3
		18	9.8	10.2 ± 0.1	14.0	0.91	40.4	36.8 ± 0.9	57.7
	20	6	7.5	10.4 ± 0.1	15.1	0.54	36.4	53.0 ± 1.3	73.4
		12	10.0	11.5 ± 0.1	17.6	0.63	36.4	44.5 ± 1.3	64.2
		18	12.0	12.2 ± 0.1	19.2	0.69	36.4	36.7 ± 0.7	58.6
	20	50	8.0	13.7 ± 0.1	17.6	0.44	31.9	55.9 ± 0.6	70.2
		12	10.9	14.1 ± 0.1	20.8	0.53	31.9	44.9 ± 0.6	61.4
		18	13.2	15.3 ± 0.1	22.9	0.58	31.9	36.6 ± 0.6	55.9
	30	35	9.2	11.5 ± 0.1	19.3	0.46	44.6	64.1 ± 3.6	94.0
		12	12.2	13.1 ± 0.1	22.5	0.54	44.6	51.8 ± 1.3	82.2
		18	14.6	14.8 ± 0.1	24.4	0.59	44.6	47.6 ± 2.1	74.9

поверхностями соседних доменов. Из выражений (16)–(19) можно получить уравнение для α_B

$$\alpha_B = \left(\frac{3}{2n_B} \right)^{1/2} \frac{R}{l_B} \left(\left(1 + \frac{n_B}{n_A(1 - \phi_1^s)} \right)^{1/3} - 1 \right) \quad (20)$$

Рассмотрим более подробно несегрегированный слой, отделяющий сферические домены от пластифицированной матрицы. Перепишем выражение для ΔH_2 в виде

$$\Delta H_2 = kT n_{sh} \chi_1^{sh} \phi_1^{sh} (1 - \phi_1^{sh}), \quad (21)$$

где χ_1^{sh} – параметр межмолекулярного взаимодействия в несегрегированном слое. Концентрацию ϕ_1^{sh} можно вычислить, решив уравнение

$$\begin{aligned} \ln(1 - \phi_B^s) + \phi_B^s + \chi_2(\phi_B^s)^2 &= \\ &= \ln \phi_1^{sh} + 1 - \phi_1^{sh} + \chi_1^{sh}(1 - \phi_1^{sh})^2, \end{aligned} \quad (22)$$

которое характеризует термодинамическое равновесие между пластификатором, находящимся в

матрице и в поверхностном слое доменов. Выражение для толщины поверхностного слоя ΔR можно получить из выражения

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta R} \right)_{R = \text{const}} = 0 \quad (23)$$

С учетом выражений (1), (8), (9) и (21) решение уравнения (23) примет вид

$$\Delta R = \frac{2R}{3k_1 n_A \chi_1^{sh} \phi_1^{sh} (1 - \phi_1^{sh})} \quad (24)$$

Как следует из соотношений (22) и (24), чтобы рассчитать ϕ_1^s и ΔR , необходимо знать величину параметра χ_1^{sh} . В настоящей работе во всех вычислениях $\chi_1^{sh} = 1$. Как видно из таблицы, в этом случае порядок величины ΔR соответствует оценкам, выполненным в работах [8, 10].

Уравнения (1), (2), (4), (5), (8), (9), (12)–(15), (20)–(22) и (24) позволяют оценить размеры элементов суперструктуры пластифицированных

блок-сополимеров. На практике определенное количество полимера и пластификатора смешивают при нагревании [2–4] или в общем летучем растворителе, который затем удаляют [6, 7]. В этом случае $\phi_1 = \text{const}$, и термодинамически равновесные параметры структуры студня определяются минимумом функции

$$\Delta G = f(R) \quad (25)$$

Результаты минимизации уравнения (25) представлены в таблице, где сопоставлены экспериментальные [3] и расчетные значения параметров суперрешетки студней на основе линейного триблоу-сополимера ПС – статистический сополимер этилена с пропиленом – ПС. В этом случае $l_A = 2.0$ нм (длина сегмента Куна для ПС) и $l_B = 2.13$ нм (среднее арифметическое для длины сегментов Куна ПЭ и ПП) [19, 22]. Наряду с равновесными значениями R^* и d^* в таблице приведены R^θ и d^θ , рассчитанные для θ -состояния макромолекулы блока B.

$$R^\theta = \frac{\left(\frac{2n_B}{3}\right)^{1/2} l_B}{\left(\frac{n_B}{n_A(1-\phi_1^s)} + 1\right)^{1/3} - 1} \quad (26)$$

$$d^\theta = \left(\frac{2n_B}{3}\right)^{1/2} l_B \quad (27)$$

Уравнения (26) и (27) получены из выражений (19) и (20) при $\alpha_B = 1$. Они характеризуют параметры структуры студня в момент его возникновения, т.е. после завершения процесса смешения блок-сополимера с пластификатором и охлаждения системы до температуры, при которой изотропный раствор теряет термодинамическую стабильность. R^θ и d^θ соответствуют неравновесной структуре студня, поэтому при релаксации системы $R^\theta \rightarrow R^*$ и $d^\theta \rightarrow d^*$.

Из таблицы видно, что в большинстве случаев экспериментальные значения R^{ex} и d^{ex} находятся в интервалах $R^\theta < R^{\text{ex}} < R^*$, $d^\theta < d^{\text{ex}} < d^*$. Это свидетельствует о том, что студни, исследованные в работе [3], охлаждались слишком быстро, и при застекловывании ПС доменов система не достигала термодинамического равновесия. Как отмечалось в работе [11], сферическим доменам сложнее достигать равновесных размеров, чем цилиндрическим и ламеллярным, так как изменение размера сферического домена связано с транспортом концевых блоков сополимера через матрицу, состоящую из другого компонента. Отметим также, что уравнения (26) и (27) справедливы, если пластифи-

катор является θ -растворителем для центрального блока сополимера. С определенными допущениями эти уравнения можно использовать, когда пластификатор и центральный блок представляют собой неполярные соединения.

Перейдем к оценке термодинамической стабильности студней. Рассмотрим образование студня из гомогенного разбавленного раствора с концентрацией пластификатора ϕ_1^0 . В этом случае равновесная концентрация пластификатора в студне ϕ_1 и параметры структуры студня определяются минимумом функции двух переменных

$$\Delta G_\Sigma = -\Delta G_i(\phi_1^0) + \Delta G_i(\phi_1) + \Delta G(\phi_1) = f(R, \alpha_B), \quad (28)$$

где ΔG рассчитывают в соответствии с уравнением (1); $\Delta G_i(\phi_1^0)$ и $\Delta G_i(\phi_1)$ – изменения свободной энергии при образовании гомогенных растворов с концентрациями ϕ_1^0 и ϕ_1 . Для их вычисления использовали уравнения решеточной модели растворов [19, 23]. Результаты минимизации функции (28) для студней на основе бутадиен-стирольных блок-сополимеров показаны на рис. 1 и 2. В этом случае $l_A = 2$ нм и $l_B = 1.39$ нм [19, 22].

На рис. 1 представлены диаграммы фазового состояния в координатах Φ_2 , χ_2 . Вычисления были выполнены при $\phi_1^0 = 0.99$, $\chi_1 = 2$, $\chi_3 = 0.1$. Равновесная концентрация пластификатора в студне уменьшается при ухудшении термодинамического качества пластификатора, уменьшении ММ блок-сополимера и увеличении содержания ПС в макромолекуле, а также при переходе от линейного блок-сополимера к звездообразному. При атермическом смешении ($\chi_2 = 0$) и $M > 1.5 \times 10^5$ равновесный студень на основе линейного триблоу-сополимера содержит не менее 97–98% пластификатора. Отметим, что при ухудшении термодинамической совместимости влияние состава блок-сополимера на равновесную концентрацию пластификатора уменьшается. Так, при $\chi_2 > 0.45$ повышение содержания ПС в макромолекуле с 20 до 50% приводит к увеличению величины Φ_2 не более чем на 0.5%.

На рис. 2 приведены зависимости радиуса доменов и расстояния между поверхностями доменов от параметра межмолекулярного взаимодействия χ_2 . Радиус доменов увеличивается при ухудшении качества пластификатора, повышении ММ блок-сополимера и содержания ПС в макромолекуле. При прочих равных условиях радиус доменов в студне на основе линейного блок-сополимера больше чем, у доменов на основе звездо-

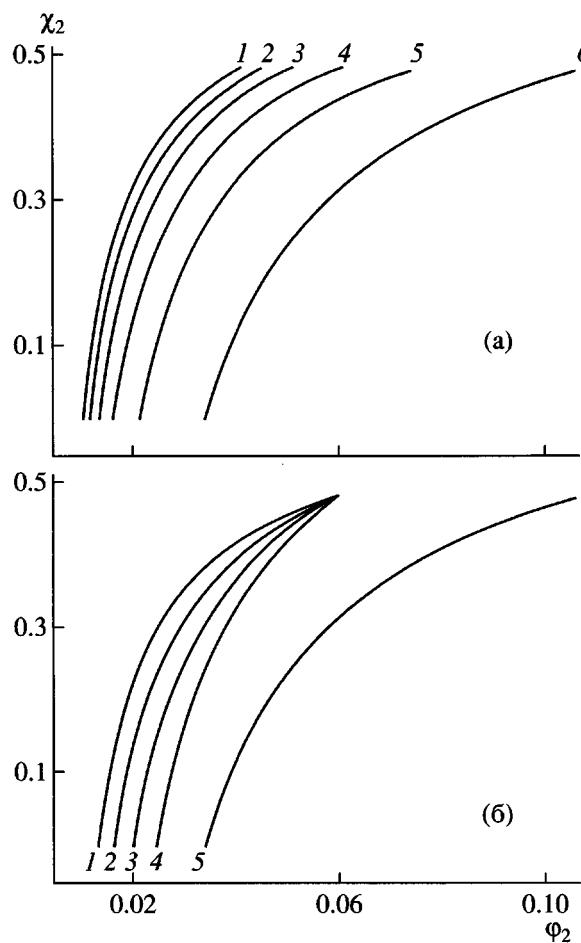


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния для студней на основе бутадиен-стирольного блок-сополимера. а: линейный блок-сополимер, содержание ПС в макромолекуле 30 мас. %, ММ блок-сополимера $M \times 10^{-4} = 30$ (1), 25 (2), 20 (3), 15 (4), 10 (5) и 5 (6); б: 1–4 – линейный блок-сополимер, 5 – звездообразный; ММ блок-сополимера $M \times 10^{-4} = 15$; содержание ПС в макромолекуле 20 (1), 30 (2), 40 (3), 50 (4) и 30 мас. % (5).

образного сополимера. Расстояние между поверхностями доменов уменьшается при увеличении χ_2 , уменьшении ММ блок-сополимера и повышении содержания ПС в макромолекуле.

Таким образом, теоретический анализ, выполненный в настоящей работе, позволяет рассчитать фазовые диаграммы студней на основе блок-сополимеров и оценить равновесные параметры структуры студней. Кроме этого, полученные уравнения дают возможность рассчитать размер доменов и расстояния между ними для неравновесной структуры студня в момент образования. Зная величины R^0 и R^* , d^0 и d^* , можно корректно

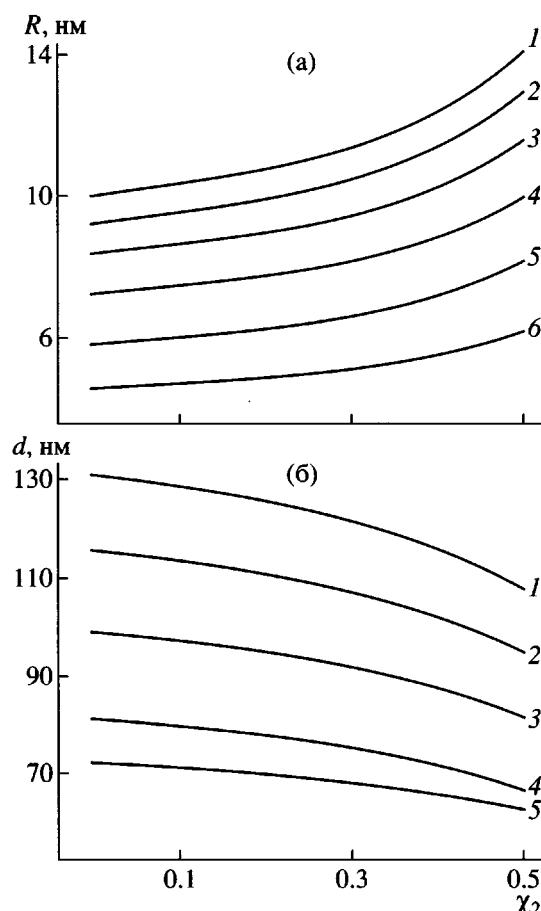


Рис. 2. Зависимость радиуса доменов R (а) и расстояния между поверхностями доменов d (б) от параметра взаимодействия χ_2 для студней на основе бутадиен-стирольного блок-сополимера. ММ блок-сополимера $M \times 10^{-4} = 30$ (1), 25 (2), 20 (3) и 15 (4–6). а: 1–5 – линейный блок-сополимер, б – звездообразный; содержание ПС в макромолекуле 30 (1–4, б) и 20 мас. % (5); б: линейный блок-сополимер, содержание ПС в макромолекуле 30 (1–4) и 50 мас. % (5).

оценить диапазон значений, в котором находятся параметры суперрешетки метастабильных систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spitteler P.H.J., Mijnlieff P.F. // 10 Polymer Networks Group Meeting and IUPAC 10 Int. Symp. on Polymer Networks. Jerusalem, 1990. P. 21.
2. Mischenko N., Reynders K., Mortensen K., Scherrenberg R., Fontaine F., Graulus R., Reynaers H. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 8. P. 2345.
3. Mischenko N., Reynders K., Koch M.H., Mortensen K., Pedersen J.S., Fontaine F., Graulus R., Reynaers H. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 6. P. 2054.

4. Reynders K., Mischenko N., Reynaers H. // *Europhys. Conf. on Gels. Balatonszeplak*, 1995. P. 31.
5. Soenen H., Liskova A., Berghmans H., Winter H.H., Overbergh N. // *Europhys. Conf. on Gels. Balatonszeplak*, 1995. P. 37.
6. Плешаков Д.В., Лотменцев Ю.М., Доброхотова Ж.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 10. С. 1715.
7. Плешаков Д.В., Лотменцев Ю.М., Доброхотова Ж.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1663.
8. Meier D. J. // *J. Polym. Sci. C*. 1969. № 26. Р. 81.
9. Meier D. J. // *Appl. Polym. Symp.* 1974. № 24. Р. 67.
10. Helfand E. // *Acc. Chem. Res.* 1975. V. 8. № 9. Р. 295.
11. Helfand E., Wasserman Z.R. // *Macromolecules*. 1978. V. 11. № 5. Р. 960.
12. Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2589.
13. Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1524.
14. Zhulina E.B., Birshstein T.M. // *Polymer*. 1991. V. 32. № 7. Р. 1299.
15. Zhulina E.B., Lyatskaya Yu.V., Birshstein T.M. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 2. Р. 332.
16. Lyatskaya Yu.V., Zhulina E.B., Birshstein T.M. // *Polymer*. 1992. V. 33. № 2. Р. 343.
17. Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 11. С. 1808.
18. Бирштейн Т.М., Ляцкая Ю.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 218.
19. Tagger A.A. *Физикохимия полимеров*. М.: Химия, 1978.
20. Плешаков Д.В., Лотменцев Ю.М. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 12. С. 2026.
21. Flory P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell Univ. Press, 1953.
22. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. *Химия и физика полимеров*. М.: Химия, 1989.
23. Несторов А.Е., Липатов Ю.С. *Термодинамика растворов и смесей полимеров*. Киев: Наукова думка, 1984.

Thermodynamic Stability and Structural Parameters of Gels Based on Block Copolymers

D. V. Pleshakov, Yu. M. Lotmentsev, and N. N. Kondakova

Mendeleev University of Chemical Engineering,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—The thermodynamic stability and structural parameters of gels based on linear and star-shaped block copolymers were estimated within the framework of the lattice model. The phase diagrams of gels were calculated. The influence of the thermodynamic quality of a plasticizer solvent, as well as the molecular mass, structure, and composition of a block copolymer, on the equilibrium concentration of the plasticizer in a gel, the radius of domains of the minor component, and the distance between domains was considered. The calculation results were compared with the experimental data.