

УДК 541.64:532.73

НАБУХАНИЕ СТУДНЕЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. Д. В. Плешаков, Ю. М. Лотменцев, Н. Н. Кондакова, А. Д. Нехаев

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

Поступила в редакцию 16.05.2002 г.
Принята в печать 08.10.2002 г.

Изучено набухание термопластичных студней на основе звездообразного блок-сополимера бутадиена со стиролом в селективном пластификаторе. Показано, что степень набухания зависит от начального содержания пластификатора в студне. Предложено уравнение для химического потенциала пластификатора, распределенного в эластичной матрице студня. Проведена оценка параметра взаимодействия пластификатора и полибутадиеновых блоков блок-сополимера. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами теоретического анализа, выполненного в рамках решеточной модели растворов.

Термопластичные студни на основе линейных или звездообразных блок-сополимеров с концевыми полиароматическими блоками привлекают в последнее время внимание многих исследователей [1–8]. В качестве пластификаторов в таких системах используют масла, состоящие преимущественно из алифатических углеводородов. В результате микрофазового разделения концевых (полистирол, поли- α -метилстирол) и центральных (полибутадиен, полизопрен, сополимеры этилена с пропиленом и этилена с бутиленом) блоков образуется совокупность полиароматических доменов, распределенных в непрерывной матрице, состоящей из пластифицированных эластичных блоков.

Ранее изучали структуру [2–4], релаксационные [1, 5, 7] и реологические [6] свойства студней. В предыдущей работе [8] нами проведена теоретическая оценка термодинамической стабильности таких систем. Было рассмотрено влияние термодинамического качества пластификатора, структуры и состава блок-сополимера на равновесную концентрацию пластификатора в студне. Построены диаграммы фазового состояния. В настоящей работе мы продолжим теоретический анализ термодинамической стабильности термо-

пластичных студней и проведем экспериментальную проверку его результатов.

Отметим, что теоретическому и экспериментальному изучению микродоменных структур, содержащих растворитель, посвящено значительное число работ: проводили оценку ММ эффективных субцепей сетки в эластичной матрице [9], исследовали морфологию и размеры элементов суперрешетки [10–14]. Однако термодинамическую стабильность термопластичных студней на основе блок-сополимеров ранее экспериментально не изучали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили четырехлучевой звездообразный бутадиен-стирольный блок-сополимер ДСТ-30Р01 ($M = 2.4 \times 10^5$, содержание ПС-блоков в макромолекуле 30 мас.%) и медицинское вазелиновое масло. Исследовали студни, содержащие от 20 до 60 мас.% вазелинового масла, а также непластифицированный блок-сополимер. Для изготовления 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 3 суток. Полученную

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

пленку (толщиной ~1 мм) вакуумировали в течение 15 мин при 90°C для удаления следов бензола.

Набухание студней в вазелиновом масле изучали весовым методом. Образцы студней (~0.5 г) помещали в избыток пластификатора (~50 мл) и периодически взвешивали, предварительно смывая избыток вазелинового масла с поверхности образца с помощью диэтилового эфира. После достижения равновесного набухания пластификатор экстрагировали из студня ацетоном. Остаток блок-сополимера сушили и взвешивали. Масса блок-сополимера после экстракции пластификатора отличалась от его массы в исходном образце студня не более чем на 5%. Это свидетельствует о том, что в процессе набухания не происходит разрушения ПС-доменов, выполняющих функции полифункциональных узлов полимерной сетки.

В настоящей работе была также предпринята попытка приготовить студни содержащие 70 и 80 мас.% вазелинового масла. Однако в этом случае после удаления летучего растворителя происходила эксудация пластификатора. Избыток вазелинового масла смывали с поверхности образца студня с помощью диэтилового эфира, образец взвешивали и экстрагировали пластификатор ацетоном. Определив массу остатка блок-сополимера, рассчитывали равновесную концентрацию пластификатора в студне после эксудации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рисунок иллюстрирует кинетику набухания студней. Видно, что зависимость концентрации пластификатора в студне от времени набухания имеет экстремальный характер. В таблице показана зависимость между начальной концентрацией пластификатора в студне c_1^0 и его равновесной концентрацией (объемной долей) φ_1^* в ПБ-матрице. Вазелиновое масло является селективным пластификатором. Оно практически не пластифицирует ПС-блоки [15]. Поэтому для расчета φ_1^* использовали соотношение

$$\varphi_1^* = \frac{c_1^*}{c_1^* + 0.7(100 - c_1^*) \frac{d_1}{d_B}},$$

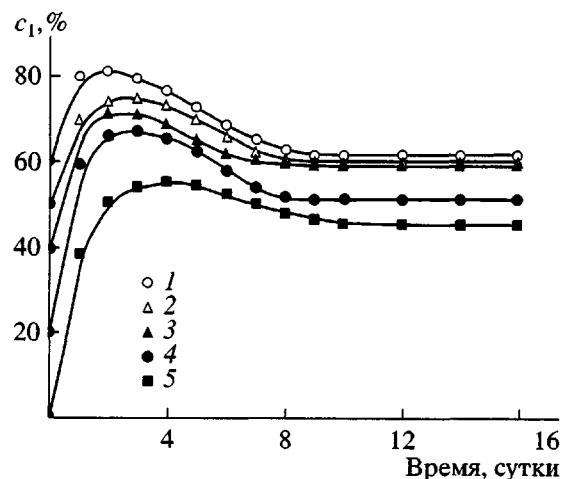


Рис. 1. Зависимость концентрации пластификатора в студне от времени. Начальная концентрация вазелинового масла в студне 60 (1), 50 (2), 40 (3) и 20 мас.% (4); 5 – непластифицированный блок-сополимер. $T = 20^\circ\text{C}$.

где d_1 и d_B – плотности пластификатора и ПБ-блоков соответственно; c_1^* – равновесная концентрация пластификатора в студне (мас.%). Из полученных данных видно, что равновесная концентрация пластификатора в студне повышается при увеличении c_1^0 , причем пропорциональность между значениями c_1^0 и φ_1^* наблюдается для студней, в которых начальная концентрация пластификатора не превышает 40 мас.%.

Экстремальный вид зависимости $c_1 = f(t)$ (рис. 1) свидетельствует об определенной реорганизации структуры в процессе набухания. Однако параметры структуры студня, по-видимому, не достига-

Характеристики термопластичных студней на основе бутадиен-стирольных блок-сополимеров

c_1^0 , мас. %	φ_1^0	φ_1^*	χ_B
0	0	0.556	0.72
20	0.274	0.614	0.67
40	0.502	0.684	0.63
50	0.602	0.693	0.63
60	0.694	0.707	0.62
70*	–	0.715	–
80*	–	0.725	–
–	–	0.762**	0.63

* Условная величина, так как студни эксудируют в момент образования.

** Расчетное равновесное значение.

ют величин, характерных для термодинамически равновесного состояния. Дело в том, что непластифицированные ПС-домены, играющие роль полифункциональных узлов пространственной сетки студня, находятся в стеклообразном состоянии [7]. В связи с этим процесс изменения размеров ПС-доменов и перераспределения ПС-блоков между ними, происходящий при формировании равновесной структуры студня, характеризуется высоким потенциальным барьером. В данном случае набухание термопластичного студня происходит практически аналогично набуханию полимерной сетки с нелабильными (химическими) узлами. Начальная концентрация пластификатора в студне c_1^0 определяет состояние начала отсчета деформации ПБ-цепей гельобразующего блок-сополимера и тем самым влияет на равновесную концентрацию пластификатора в эластичной матрице студня.

Вычисления, выполненные в работе [8], показали, что равновесная концентрация пластификатора в студне и равновесные параметры структуры студня не должны зависеть от начального содержания пластификатора в системе. Однако при проведении этих вычислений предполагалось, что полиароматические домены, являющиеся лабильными узлами полимерной сетки, могут перестраиваться в процессе набухания, следовательно, начальная концентрация пластификатора в студне не влияет на состояние начала отсчета деформации ПБ-цепей.

Таким образом, рассматривая результаты, представленные в таблице, можно сказать, что существует равновесие между чистым пластификатором и пластификатором, растворенным в эластичной матрице. Однако свободная энергия набухших студней выше свободной энергии системы, находящейся в термодинамически равновесном состоянии.

Используя решеточную модель растворов, получим выражение для химического потенциала пластификатора, распределенного в эластичной матрице студня. Обозначим концевые блоки полимера через А (минорный компонент), а центральные – через В. Уравнение для химического потенциала пластификатора можно записать в виде суммы вкладов

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^l + \Delta\mu_1^{el} + \Delta\mu_1^f + \Delta\mu_1^s, \quad (1)$$

где вклад $\Delta\mu_1^l$ характеризует термодинамическое сродство пластификатора к линейному полимеру; $\Delta\mu_1^{el}$ связан с переходом блоков В в растянутое состояние при набухании; $\Delta\mu_1^f$ обусловлен уменьшением энтропии системы из-за наличия узлов сетки в эластичной матрице (в данном случае речь идет не только о химических узлах, с помощью которых соединены лучи в звездообразных полимерах, но и о топологических зацеплениях); $\Delta\mu_1^s$ связан с уменьшением энтропии системы из-за фиксации концов эластичных блоков на поверхности доменов.

В соответствии с результатами работ [16, 17], выражения для первых трех слагаемых уравнения (1) имеют вид

$$\frac{\Delta\mu_1^l}{RT} = \ln(1 - \Phi_B) + \left(1 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_B}\right)\Phi_B + \chi_B\Phi_B^2 \quad (2)$$

$$\frac{\Delta\mu_1^{el}}{RT} = n_c \bar{V}_1 \left(\left(\frac{\Phi_B}{\Phi_B^0} \right)^{1/3} - \frac{\Phi_B}{\Phi_B^0} \right) \quad (3)$$

$$\frac{\Delta\mu_1^f}{RT} = n_c^f \bar{V}_1 \frac{(f-1)\Phi_B}{f} \frac{\Phi_B^0}{\Phi_B} \quad (4)$$

Здесь Φ_B^0 и Φ_B – объемная доля блоков В в эластичной матрице в случае невозмущенного и возмущенного (растянутого) состояния цепей; χ_B – параметр межмолекулярного взаимодействия; \bar{V}_1 и \bar{V}_B – парциальный мольный объем пластификатора и блоков В; f – функциональность узлов полимерной сетки; n_c и n_c^f – концентрация субцепей сетки и концов субцепей, связанных химическими и топологическими узлами, в единице объема эластичной матрицы.

Чтобы получить уравнение для $\Delta\mu_1^s$, модифицируем выражение для $\Delta\mu_1^f$, используя аналогию между двумя типами узлов полимерной сетки (химическими узлами и доменами) и рассматривая домен как полифункциональный узел химической сетки. Функциональность домена много больше единицы [3, 8, 15], поэтому

$$\frac{f-1}{f} \sim 1,$$

и уравнение (4) можно переписать в виде

$$\frac{\Delta\mu_1^s}{RT} = n_c^s \bar{V}_1 \frac{\Phi_B^0}{\Phi_B}, \quad (5)$$

где n_c^s – концентрация концов эластичных блоков, фиксированных на поверхности доменов, в единице объема эластичной матрицы.

Очевидно, что

$$n_c = \frac{\Phi_B^0 d_B}{M_c} \quad (6)$$

$$2n_c = n_c^f + n_c^s \quad (7)$$

$$\frac{1}{\bar{V}_B} = \frac{n_c}{\Phi_B^0} \quad (8)$$

Учитывая выражения (2)–(8), уравнение (1) можно записать как

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \Phi_B) + \Phi_B + \chi_B \Phi_B^2 + \\ + \bar{V}_1 \left(n_c \left(\left(\frac{\Phi_B}{\Phi_B^0} \right)^{1/3} - 2 \frac{\Phi_B}{\Phi_B^0} \right) + n_c^f \frac{(f-1)}{f} \frac{\Phi_B}{\Phi_B^0} + n_c^s \frac{\Phi_B}{\Phi_B^0} \right) \quad (9)$$

Отметим, что при $n_c^s = 0$ и $n_c^f = 2n_c$ выражение (9) превращается в уравнение Флори–Ренера [16, 17].

Уравнение (9) справедливо для любой морфологии микродоменной структуры. Чтобы его использовать при анализе экспериментальных данных, примем два допущения: микродомены минорного компонента имеют сферическую форму; отсутствуют топологические зацепления между эластичными блоками.

В этом случае для студня на основе звездообразного четырехлучевого блок-сополимера можно записать

$$n_c = n_c^f = n_c^s = \frac{N_d}{V_{sh}}, \quad (10)$$

где N_d – количество молей блоков А, входящих в домен; V_{sh} – объем фрагмента эластичной матри-

цы (шубы [8, 18]), окружающей домен. Используя выражения для N_d и V_{sh} из работы [8] и проведя несложные преобразования, перепишем уравнение (10) в виде

$$n_c = n_c^f = n_c^s = \frac{\Phi_B^0}{n_B \bar{V}_0}, \quad (11)$$

где n_B – число сегментов в эластичном блоке; \bar{V}_0 – объем одного моля ячеек решетки (в рамках решеточной модели $\bar{V}_0 = \bar{V}_1$).

Подставив выражение (11) в уравнение (9), получим

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(1 - \Phi_B) + \Phi_B + \chi_B \Phi_B^2 + \\ + \frac{\Phi_B^0}{n_B} \left(\left(\frac{\Phi_B}{\Phi_B^0} \right)^{1/3} - \frac{\Phi_B}{\Phi_B^0 f} \right) \quad (12)$$

Если существует равновесие между чистым пластификатором и пластификатором, растворенным в эластичной матрице студня, то

$$\Delta\mu_1 = 0 \quad (13)$$

Выражения (12) и (13) позволяют записать уравнение для параметра взаимодействия

$$\chi_B = - \frac{\ln(1 - \Phi_B^*) + \Phi_B^* + \frac{\Phi_B^0}{n_B} \left(\left(\frac{\Phi_B^*}{\Phi_B^0} \right)^{1/3} - \frac{\Phi_B^*}{\Phi_B^0 f} \right)}{\Phi_B^{*2}}, \quad (14)$$

где Φ_B^* – равновесная концентрация эластичных блоков в пластифицированной матрице ($\Phi_B^* = 1 - \phi_1^*$, $\Phi_B^0 = 1 - \phi_1^0$). Результаты вычислений по уравнению (14) при условии $f = 4$ и $n_B = 355.6$ (молекулярную массу сегмента Куна для ПБ принимали равной 135 г/моль [19]) представлены в таблице.

Видно, что параметр взаимодействия уменьшается при повышении начальной концентрации пластификатора в студне от 0 до 40 мас.%. При дальнейшем увеличении $c_1^0 \chi_B$ остается практически постоянным и равным ~0.63. С использованием этого значения параметра взаимодействия и уравнения для свободной энергии студня, полу-

ченного в предыдущей работе [8], была рассчитана термодинамически равновесная концентрация пластификатора в эластичной матрице. Этот результат представлен в последней строке таблицы.

Теоретическая равновесная концентрация пластификатора отличается от экспериментальных значений ϕ_1^* при $c_1^0 = 40$ мас.% не более чем на 0.08 (12%), а при $c_1^0 \geq 70$ мас.% не более чем на 0.05 (7%). Такое соответствие между экспериментальными и расчетными данными можно считать вполне удовлетворительным, тем более если принять во внимание, что процесс формирования равновесной структуры студня характеризуется высоким потенциальным барьером.

Параметр взаимодействия $\chi_B > 0.5$. Это свидетельствует о том, что вазелиновое масло не только не совместимо с ПС-доменами, но и является плохим пластификатором для ПБ-матрицы. Отметим, что ухудшение термодинамического качества пластификатора способствует улучшению механических свойств термопластичного студня. Попытки использовать в качестве пластификатора трансформаторное масло (в этом случае $\chi_B < 0.5$, характеристики масла представлены в работах [6, 7]) не дали положительных результатов. Образцы студня разрушались при взвешивании. Выбор вазелинового масла позволил использовать для изучения набухания термопластичных студней методику, обычно применяемую для химически сшитых вулканизатов.

Аналогичные проблемы послужили причиной выбора ацетона (плохо совместимого как с ПС, так и с ПБ) в качестве растворителя для экстракции пластификатора из студня. Попытки использовать растворители с лучшим термодинамическим качеством (толуол, гексан, гептан) приводили к разрушению образцов студня.

В заключение отметим, что практически постоянное значение параметра взаимодействия χ_B при $c_1^0 \geq 40$ мас.% подтверждает корректность уравнения (12). Действительно, с увеличением c_1^0 возрастает обоснованность допущений, с помощью которых мы перешли от выражения (9) к уравнению (12). Различные авторы, изучавшие морфологию непластифицированных линейных (ДСТ-30) и звездообразных (ДСТ-30Р) бутадиен-

стирольных блок-сополимеров, сообщают как о цилиндрической, так и о сферической форме ПС-доменов [15, 20]. Вместе с тем, при введении в блок-сополимер ~20 мас.% вазелинового масла микрофотография свидетельствует о сферической форме доменов минорного компонента [15]. С увеличением c_1^0 также сокращается число топологических зацеплений. Это связано с уменьшением степени перекрывания ПБ-цепей при их разбавлении.

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., Fontain 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. Плещаков Д.В., Лотменцев Ю.М., Доброхотова Ж.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 10. С. 1715.
7. Плещаков Д.В., Лотменцев Ю.М., Доброхотова Ж.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1663.
8. Плещаков Д.В., Лотменцев Ю.М., Кондакова Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 5. С. 786.
9. Bishop E.T., Davison S. // J. Polym. Sci. 1969. № 26. P. 59.
10. Жидкокристаллическое состояние полимеров / Под ред. Блюмштейна А. М.: Мир, 1982. С. 191.
11. Волкова Л.А., Андреева Н.А., Подольский А.Ф., Бищенко М.И., Эскин В.Е. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1180.
12. Бирштейн Т.М., Жулина Е.Б. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8 С. 1613.
13. Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2589.

14. Жулина Е.Б., Бирштейн Т.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1524.
15. Мусеев В.В. Термоэластопласти. М.: Химия, 1985. С. 66.
16. Flory P.J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 11. P. 512.
17. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 108.
18. Helfand E., Wasserman Z.R. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 5. P. 960.
19. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. С. 93.
20. Больбит Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 3. С. 255.

Swelling of Gels Based on Butadiene-Styrene Block Copolymers

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

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

Abstract—The swelling of thermoplastic gels based on a star-shaped butadiene-styrene block copolymer in a selective plasticizer was studied. It was shown that the swelling degree depends on the initial content of the plasticizer in the gel under examination. An equation for the chemical potential of the plasticizer distributed in the elastic matrix of the gel was proposed. The parameter of interaction between the plasticizer and polybutadiene blocks in the copolymer was estimated. The experimental results are compared with theoretical data obtained within the frame work of the lattice-type model of solutions.