

УДК 678.049+678.044

Н.М. Евдокименко, В.Н. Анисимов, Ю.Э. Удовенко, М.Ю. Каряка

## РЕГУЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ – ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск  
Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

Исследованы свойства блоксополимеров методами рассеяния света и обращенной газовой хроматографии. Установлено, что для создания связующих с высоким уровнем деформационно-прочностных свойств необходимо обеспечить условия формирования морфологической структуры с минимальным размером гетерофазы при ее максимальном содержании.

Проблема создания лакокрасочных материалов с высоким ресурсом работоспособности является актуальной.

Проблемы, связанные с обеспечением комплекса заданных эксплуатационных свойств покрытий из блоксополимеров, могут быть решены, если имеется информация о развивающихся перестройках морфологии лакокрасочных покрытий. Известны механизмы и параметры, воздействием на которые можно эффективно управлять процессом пленкообразования в нужном направлении [1].

Выбор для исследований блоксополимеров (БС) обусловлен, прежде всего, методологическими особенностями данной работы.

В настоящее время известны только два метода, позволяющие проводить прямые исследования характера структурной неоднородности полимерных материалов - это методы рассеяния света (РС) и обращенной газовой хроматографии (ОГХ). Для БС отработаны методики исследований как методом РС, так и методом ОГХ.

Исследованы композиции дивинилстирольного термоэластопласта (ТЭП) ДСТ-30. Прочностные свойства ТЭП обусловлены межмолекулярным взаимодействием полистирольных

блоков, вследствие которого образуется трехмерная сетка из физических связей.

Удобной мерой интенсивности межмолекулярного взаимодействия является плотность энергии когезии, которая выражается через, так называемый, параметр растворимости  $\delta$ ,  $(\text{МДж}/\text{м}^3)^{1/2}$ .

Термоэластопласт представляет собой блоксополимер типа А – В – А, где А – блок полистирола (ПС) ( $\delta_{\text{с}} \approx 19,0$ , молекулярная масса  $\approx 28000$ ), В – блок полибутадиена (ПБ) ( $\delta_{\text{б}} \approx 16,8$ , молекулярная масса  $\approx 144000$ ).

Блоксополимер является гетерогенной системой: в дисперсионной среде полибутадиена распределена дисперсная фаза полистирола [2].

В качестве пластификатора ТЭП ДСТ-30 исследованы олигомерные композиции, обладающие различной степенью совместимости с блоками ПБ и ПС:

- вазелиновое масло ( $\delta_{\text{в}} \approx 17,0$ );
- отверждающаяся композиция на основе полиэфирной смолы (ПЭС) ( $\delta_{\text{э}} \approx 18,9$ );
- этилан ( $\delta \approx 19,9$ );
- отверждающаяся композиция на основе олигодикарбоновой кислоты ( $\delta_{\text{г}} \approx 17,2$ ) и оли-

гоэпоксид (ООЕД) ( $\delta_2 \approx 17,2$ ).

Установлено, что характер концентрационной зависимости условной прочности при растяжении пленок зависит от совместимости компонентов (рис. 1). Поскольку БС – наиболее прочные эластомеры, то обнаруженный эффект повышения прочности пленок ДСТ-30 при введении этилана (~35%) имеет принципиальное значение.

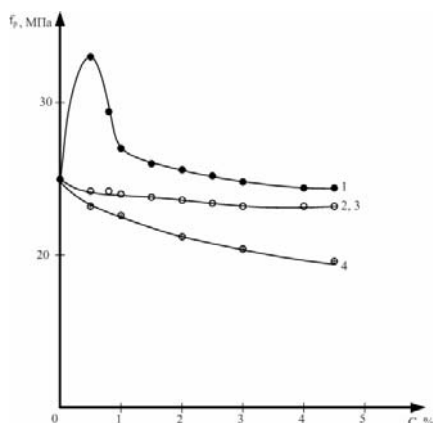


Рис. 1. Концентрационные зависимости условной прочности при растяжении ( $f_p$ ) пленок ДСТ-30, пластифицированного: 1 – этиланом; 2, 3 – ООБД, ПЭС; 4 – вазелиновым маслом

Прочность гетерогенных материалов, в том числе и БС, согласно существующим теориям, обусловлена динамическим ветвлением образующихся микротрещин на поверхности частиц гетерофазы и, следовательно, эффект упрочнения ДСТ-30 определяется вероятностью встречи микротрещин с частицами фазы ПС.

Проведен расчет вероятности ( $\alpha$ ) встречи микротрещины с частицей гетерофазы, где учтены:  $r$  – радиусы частиц гетерофазы (рассчитана модель со сферическими частицами);  $N(r)$  – функция плотности вероятности;  $N(r) dr$  – количество частиц гетерофазы ПС с радиусом в интервале  $r+r+dr$  в единице объема;  $\omega(l)$  – вероятность того, что трещина распространится от точки образования на расстояние  $l$ , не встретившись с точкой ветвления;  $d\omega$  – вероятность распространения трещин без встречи с поверхностью ветвления на расстояние от  $l$  до  $l+dl$ .

Вероятность того, что трещина распространения на  $l+dl$  равна вероятности распространения на  $l$ , умноженной на условную вероятность распространения на  $dl$ ,

$$\omega(l+dl) = \omega(l) \cdot \omega(l/dl), \quad (1)$$

а так как события независимы, то

$$\omega(l+dl) = \omega(l) + d\omega(dl). \quad (2)$$

После преобразования получим

$$d\omega(dl) = -d\omega(l)dl \quad (3)$$

и, наконец

$$\omega(l) = Ce^{-dl}. \quad (4)$$

Найдена постоянная интегрирования

$$\int_0^{\infty} \omega(l)dl = 1; \quad (5)$$

$$C \int_0^{\infty} e^{-\alpha l} dl = \frac{C}{\alpha} = 1. \quad (6)$$

Вероятность трещины не встретится с частицей убывает с ростом  $l$  и зависит от  $\alpha$ .

$$\frac{\partial \omega}{\partial \alpha} = e^{-\alpha l} - \alpha l e^{-\alpha l} = e^{-\alpha l} (1 - \alpha l) = 0. \quad (7)$$

Для того, чтобы  $\omega(l)$  было минимально,  $\alpha \rightarrow \infty$

$$\alpha = \pi \int_0^{\infty} N(r) r^2 dr. \quad (8)$$

В случае опытных данных функция распределения задается путем подсчета количества частиц с одинаковым радиусом

$$\alpha = \pi \sum_k r_k^2 N_k. \quad (9)$$

По методу неопределенных множителей Логранжа найден радиус частиц фазы каучука, при которых  $\alpha$  – максимально

$$\alpha = \frac{3}{4} \sum_k \frac{V}{r_k}, \quad (10)$$

где  $V$  – суммарный объем гетерофазы;  $r$  – радиус частиц гетерофазы.

Полученная зависимость показывает, что при уменьшении размера частиц гетерофазы возрастает вероятность динамического ветвления микротрещин и, следовательно, повышается ресурс работоспособности полимерного материала. Когезионная прочность полимера возрастает при уменьшении размера частиц гетерофазы вследствие увеличения суммарной поверхности частиц ПС, образующих сетку физических связей [3].

Проведен анализ вероятности геометрических фазовых переходов в задачах перколяции,

исходя из условий связности.

Анализ геометрических фазовых переходов и термодинамических фазовых переходов качественно подобны, однако анализ геометрических фазовых переходов не требует обширных познаний физики, в частности квантовой механики и статистической физики, а ограничивается некоторыми понятиями геометрии и теории вероятности (рис. 2) [2].

Установлено, что вероятность геометрических фазовых переходов  $P_c$ , при равном содержании гетерофазы  $P$  резко снижается в случае уменьшения геометрических размеров структурных неоднородностей.

$$P_c = p^{r-1}, \quad (11)$$

где  $P_c$  – вероятность фазового перехода (образование соединяющего кластера);  $p$  – объемная доля фазы;  $r$  – размер структурной неоднородности.

Иными словами, при уменьшении размера гетерофазы возрастает вероятность сохранения свойств каждой из фаз.

При смешении в растворе БС ДСТ-30 совмещается неограниченно с компонентами композиции ООБД, вулканизованные пленки сохраняют способность растворяться в бутилацетате даже при соотношении (1:9) компонентов ДСТ-30-ООБД, несмотря на то, что ООБД – трехмер.

Уменьшение размера гетерофазы также приводит не только к повышению прочности за счет увеличения энергии когезии, но и работоспособности, вследствие динамического ветвления микротрещин, и, что особенно важно, обеспечивает сохранение высокой эластичности полимерной матрицы.

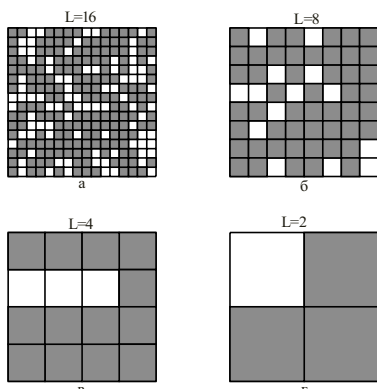


Рис. 2. Перкаляционная конфигурация, сгенерированная для  $P=0,3$  (доля в среднем не занятых – не закрашенных квадратов – ячеек) на квадратной решетке со стороной  $L$  равной: а – 16; б – 8; в – 4; г – 2

Таким образом, при создании связующих на основе полимерных смесей, с целью сохра-

нения высокой эластичности материала матрицы, необходимо создание гетерогенных структур с минимальным размером гетерофазы [5].

Рассчитанные модели хорошо согласуются с данными эксперимента – методом РС установлено, что в случае введения в БС ДСТ-30 этилана (эффект повышения прочности ~35% при сохранении относительного удлинения) происходит уменьшение размера частиц гетерофазы ПС (рис. 3,а) – наблюдаем резкое падение кривой зависимости интенсивности рассеянного света  $\lg(J)$  (кривая 1) от величины полярного угла  $\theta$ , в сравнении с кривой 3, характерной для непластифицированного ДСТ-30.

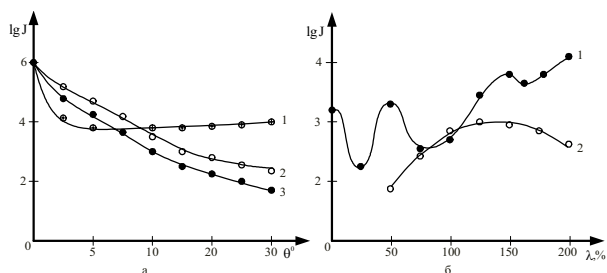


Рис. 3. Зависимость интенсивности рассеянного света  $\lg(J)$  от величины полярного угла  $\theta$  (а), где 1 – ДСТ 30+этилан; 2 – ДСТ 30+ООБД; 3 – ДСТ 30 ( $\lambda=200\%$ ,  $\varphi=90^\circ$ ) и деформации  $\lambda$  (б) ( $I=90^\circ$ ,  $\theta=10^\circ$ ) пленок где 1 – ООБД; 2 – этилан

Введение в ДСТ-30 ООБД не изменяет размер ПС блока (кривая 2), однако приводит к образованию новых структур. Характер полученных зависимостей  $\lg(J)$  от величины степени деформирования пленки  $\lambda$  (рис. 3,б) и от величины азимутального угла  $\varphi$  (рис. 4) свидетельствует о том, что в случае введения ООБД формируется структура с бимодальным распределением частиц гетерофазы, в то время как введение этилана не изменяет характерную для ДСТ-30 структуру с унимодальным распределением.

Представленная на рис. 3,б зависимость  $\lg(J)$  от  $I$  является впервые полученным экспериментальным подтверждением структурных превращений в процессе деформирования эластомера [4].

Характер наблюдаемых картин светорассеяния (рис. 5,а) свидетельствует о том, что введение этилана приводит к изменению надмолекулярной структуры гетерофазы блока ПС. На картинах рассеяния «крест», характерный для кристаллической структуры непластифицированного ДСТ-30, сохраняется при введении ООБД и исчезает при введении этилана (рис. 5,б).

Результаты исследований методом РС хорошо согласуются с данными метода ОГХ (воспроизводимые результаты получены при применении динохрома) (рис. 6).

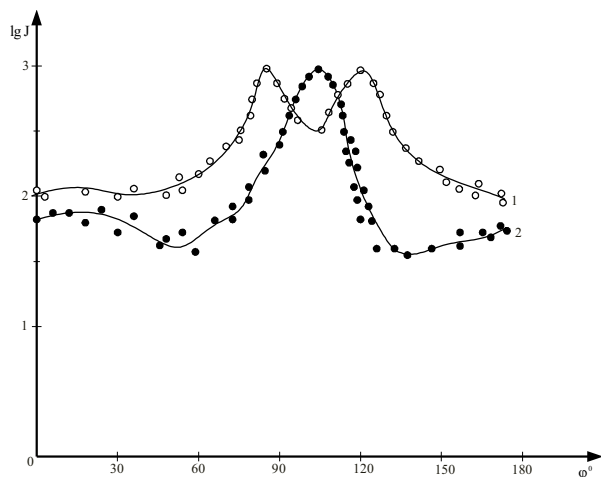


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеянного света  $\lg(J)$  от величины азимутального угла  $\varphi$  ( $\lambda=200\%$ ,  $\theta=10^\circ$ ) пленок: 1 — ДСТ-30+ООБД; 2 — ДСТ-30+этилан

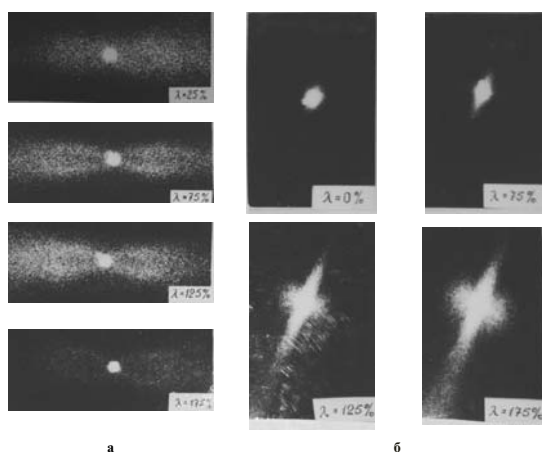


Рис. 5. Картины рассеяния при различной степени деформации ( $\lambda$ ) для композиции ДСТ-30+этилан (а) и ДСТ-30+ООБД (б) (азимутальный угол  $90^\circ$ , полярный угол —  $10^\circ$ )

Результаты исследований деформационно-прочностных и структурных характеристик хорошо согласуются и взаимно дополняют друг друга. Обнаружен симбатный характер зависимостей условной прочности при разрыве,  $\lg(J)$  и  $\lg(Vg)$  как для композиций ДСТ-30+этилан, так и для композиций ДСТ-30+ООБД (рис. 6), (рис. 7).

Установлено, что изменяя совместимость компонентов полимерной смеси в условиях формования, можно регулировать характер формирующейся морфологической структуры.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для создания связующих с высоким уровнем деформационно-прочностных свойств необходимо обеспечить условия формирования морфологической струк-

туры с минимальным размером гетерофазы (высокомодульной компоненты) при ее максимальном (до условий фазового перехода) содержании.

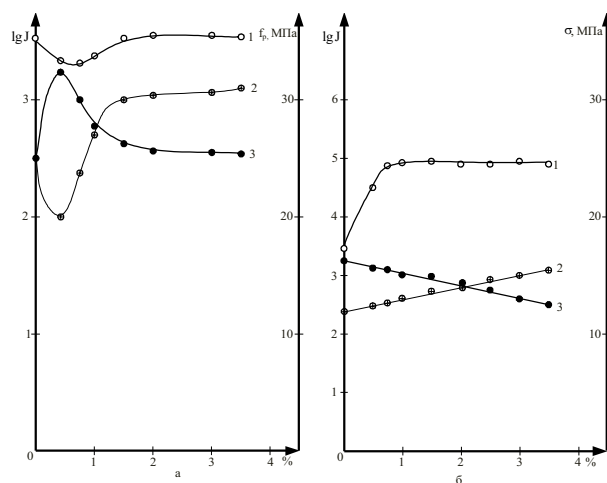


Рис. 6. Концентрационные зависимости свойств пластифицированного этилана (а) и ООБД (б) ДСТ-30: 1 — удельный удерживающий объем ( $\lg(Vg)$ ); 2 — интенсивность рассеянного света ( $\lg(J)$ ) ( $\theta=10^\circ$ ;  $\lambda=200\%$ ); 3 — условная прочность при растяжении ( $f_p$ )

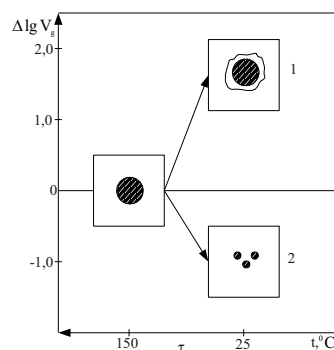


Рис. 7. Характер изменения структурной организации (ОГХ, РС) при изменении условий равновесия ( $t$ ) для композиций: 1 — ДСТ-30+ООБД; 2 — ДСТ-30+этилан

Характер морфологической структуры можно регулировать путем изменения совместимости компонентов как в условиях формирования связующих и пленкообразующих, так и в условиях эксплуатации, что, в свою очередь, достигается за счет изменения режимов смешения, корректировки состава, соотношения компонентов и режимов отверждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гулдх Х, Тобочкин Я. Компьютерное моделирование в физике. Ч.1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1990. — 384 с.

2. *Полимерные смеси*. Том II: Функциональные свойства / Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла: Пер. с англ. / Под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технология, 2009. – 606 с.

3. *Большаков В.И., Тушинский Л.И.* Структурная теория упрочнения конструкционных сталей и других материалов: Монография. – Д.: Изд-во «Свидлер А.Л.», 2010. – 484 с.

4. *Полимерные смеси*. Том I: Систематика / Под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла: Пер. с англ. / Под ред. Кулезнева В.Н. – СПб.: Научные основы и технология, 2009. – 618 с.

5. *Гулдх Х, Тобочкин Я.* Компьютерное моделирование в физике. Ч.2: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 400 с.

Поступила в редакцию 25.03.2014

#### ADJUSTING BLOCK COPOLYMER MORPHOLOGY – ONE-COMPONENT ELASTOMER

*N.M. Evdokimenko, V.N. Anisimov, J.E. Udovenko, M.Y. Karyaka*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

*The character of polymeric materials of divinyl-styrene thermoplastic composition (a block copolymer composed of polystyrene and polybutadiene) is stated to be a heterogeneous system by means of methods for the direct study of structural heterogeneity. Different*

*oligomeric compositions are investigated as the plasticizer: liquid paraffin; curable compositions based on polyester resin, ethyl and other. The results of the studies of strength and structural characteristics agree well with each other. The creation of the high level of thermo-mechanical properties is found to be necessary in order to provide a morphological structure with a minimum size of the particles at their maximum content. The nature of the morphological structure is adjusted by changing the compatibility of components, both in the film - forming binders and in operating conditions, which in turn are achieved by varying the mixing modes, adjusting the composition, the ratio of components and curing regimes.*

**Keywords:** block copolymer; microcrack; strength; elasticity.

#### REFERENCES

1. Guldkh Kh., Tobochkin Ja., *Komp'yuternoe modelirovanie v fizike* [Computer simulation in physics]. Mir, Moscow, 1990. p. 384 (in Russian).

2. Pola D.R., Baknella K.B., *Polimernye smesi* [Polymeric mixtures]. In: *Nauchnye osnovy i tekhnologiya* [Scientific basis and technology]. Russia, Sankt-Petersburg, 2009. vol. 2. 606 p. (in Russian).

3. Bol'shakov V.I., Tushinskii L.I., *Strukturnaya teoriya uprochneniya konstruktsionnykh staley i drugikh materialov* [Structural theory of hardening of structural steel and other materials]. Svidler A.L., Dnepropetrovsk, 2010. 484 p. (in Russian).

4. Pola D.R., Baknella K.B., *Polimernye smesi* [Polymeric mixtures]. In: *Nauchnye osnovy i tekhnologiya* [Scientific basis and technology]. Russia, Sankt-Petersburg, 2009. vol. 1. 618 p. (in Russian).

5. Guldkh Kh., Tobochkin Ja., *Komp'yuternoe modelirovanie v fizike* [Computer simulation in physics]. Mir, Moscow, 1990. p. 400 (in Russian).