

СМЕСИ  
ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:532.72:536.7

ДИФФУЗИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА  
СО СТАТИСТИЧЕСКИМИ СОПОЛИМЕРАМИ БУТИЛАКРИЛАТА  
И СТИРОЛА

© 2019 г. А. Е. Чалых<sup>а</sup>, У. В. Никулова<sup>а,\*</sup>, А. А. Щербина<sup>а,б</sup>, Е. В. Черникова<sup>с,д</sup>

<sup>а</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук  
119071 Москва, Ленинский пр., 31, Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева  
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

<sup>с</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119991 Москва, Ленинские горы, Россия

<sup>д</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\* e-mail: ulianan@rambler.ru

Поступила в редакцию 05.06.2018 г.

После доработки 30.08.2018 г.

Принята к публикации 28.09.2018 г.

Методом оптической интерферометрии изучены взаимодиффузия и фазовое равновесие в системе полистирол–статистические сополимеры бутилакрилата и стирола. Впервые построены и проанализированы диаграммы фазового состояния и определены парные параметры взаимодействия. Полученные диаграммы характеризуются ВКТС. Показана зависимость параметра взаимодействия от состава сополимера, молекулярной массы полистирола и температуры. Представлены данные о взаимодиффузии полистирола в сополимеры и наоборот, которые изменяются в интервале значений от  $10^{-7}$  до  $10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. Рассчитана энергия активации диффузии. Влияния структурной неоднородности макромолекул статистических сополимеров на фазовые характеристики, коэффициенты трансляционной диффузии и координату диффузионного фронта не обнаружено.

DOI: 10.1134/S2308112019020020

Основная трудность при анализе и прогнозировании процессов взаимо- и самодиффузии в бинарных и многокомпонентных полимерных системах связана с отсутствием количественной информации о вкладе архитектуры, задаваемой синтезом ВМС, в численные значения парциальных коэффициентов диффузии макромолекул. Можно утверждать, что в настоящее время решен вопрос о влиянии на трансляционную подвижность макромолекул ММ и ММР [1–5], так как появились исследования, касающиеся влияния природы концевых групп [6]. Однако информация о трансляционной подвижности макромолекул в композиционно-неоднородных, разветвленных, звездообразных, чередующихся, блок- и привитых сополимерах находится на начальной стадии исследований [7].

Для решения этих проблем важно учитывать сведения о диффузионных и фазовых свойствах систем сополимеры–гомополимеры. В последние десятилетия в химии полимеров активно разрабатывается такое направление, как контроли-

руемый синтез сополимеров заданной архитектуры макромолекулярных цепей в условиях “живой” анионной полимеризации и радикальной полимеризации с обратимой деактивацией цепи, позволяющих получать композиционно-однородные статистические и градиентные сополимеры, звездообразные, чередующиеся и блок сополимеры [8–18].

Ранее в работе [19] было изучено фазовое равновесие и взаимодиффузия смесей полистирол–поли(*n*-бутилакрилат) (ПБА) для широкого набора ММ компонентов. Большая часть этих систем характеризуется диаграммами с аморфным расщеплением и ВКТС. В рамках классической теории Флори–Хаггинса определены парные параметры взаимодействия, прослежена их зависимость от молекулярной массы ПС и температуры. Показана возможность прогнозирования обобщенных диаграмм фазового состояния системы ПС–ПБА, молекулярная масса которых достигает  $10^6$ .

Естественным продолжением этих работ являются начатые исследования растворимости и вза-

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Объект	Содержание стирола в сополимере, мол. %	$M_n \times 10^{-3}$	$D$	$T_c$ , К
ПБА	0	35.0	1.17	223
ПС-1	100	0.74	1.11	303
ПС-2	100	1.14	1.07	343
ПС-3	100	2.33	1.07	348
ПС-4	100	4.1	1.00	353
ПС-5	100	9.0	1.01	373
ПС-6	100	30.0	1.02	373
стат-СБАС-8*	8	54.0	1.58	238
стат-СБАС-21*	21	48.0	1.53	252
стат-СБАС-35*	35	50.0	1.56	275
стат-СБАС-17	17	47.0	1.40	248
стат-СБАС-25	25	50.0	1.47	260

имодиффузии в бинарных системах, одним из компонентов которых выступают сополимеры (*n*-бутилакрилат–*co*-стирол) разного строения, включая статистические, градиентные, в частности композиционно-однородные и узкодисперсные, а вторым – гомополимеры ПС и ПБА в качестве макромолекулярных зондов. Результаты этих исследований обобщены в настоящей работе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали ПБА, ПС и их статистические сополимеры различной микроструктуры, полученные методами классической радикальной сополимеризации (*стат*-СБАС\*) и сополимеризации с обратимой передачей цепи (*стат*-СБАС). Содержание стирола в сополимерах варьировали в интервале от 10 до 40 мол. % (табл. 1). Условия синтеза, методика определения состава сополимеров описаны в работе [20].

Растворимость полимеров изучали методом лазерной микроинтерферометрии [21, 22]. Все измерения осуществляли на пленках ПС и сополимеров толщиной 120–150 мкм методом прессования. Методика проведения измерений не отличалась от традиционной. Образцы пленок размером 5 × 10 мм помещали между двумя оптически прозрачными стеклами толщиной 5 мм, на внутренние поверхности которых методом термовакуумного напыления предварительно нанесли полупрозрачный слой металла (нихром) с высоким показателем отражения. С помощью металлических фиксаторов разной толщины (например, 100 и 120 мкм для пленки ПС толщиной 120 мкм) формировали небольшой клиновидный угол

~5°. При температуре на 20–30 К выше температуры стеклования образцы приводили в оптический контакт с внутренними поверхностями стекол. С помощью микрометрических винтов добивались, чтобы наибольшая сторона образца располагалась перпендикулярно ребру клина. В этом случае направление диффузионного потока совпадает с направлением интерференционных полос. Полученную таким образом ячейку помещали в термостатируемую диффузионную кювету, температуру в которой поддерживали с точностью ±1 К. Далее капилляр заполняли расплавами ПБА или *стат*-СБАС, характеризующихся достаточно высокой текучестью (см. табл. 1). Момент соприкосновения фаз считали началом процесса взаимодиффузии.

В качестве источника света использовали гелий-неоновый лазер с длиной волны 632 нм. Интерференционную картину фиксировали с помощью цифровой видеокамеры с передачей изображения на компьютер. Измерения проводили в режиме ступенчатого подъема и понижения температуры от 280 до 500 К. Обработка интерферограмм не отличалась от традиционной.

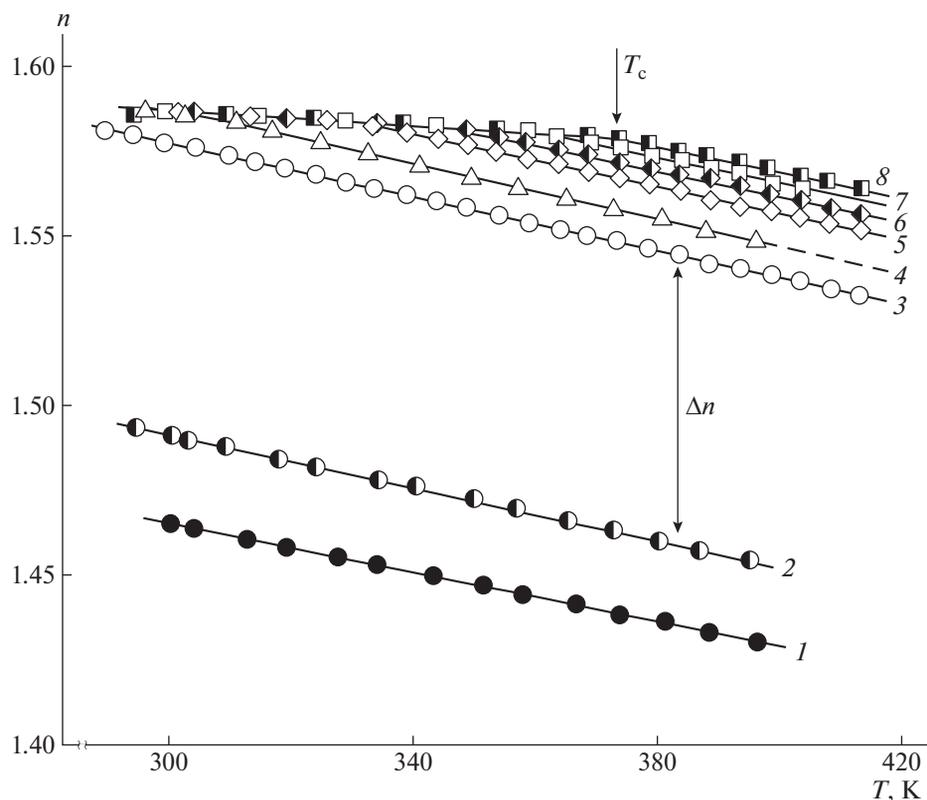
В предварительных экспериментах получили информацию о температурной зависимости показателя преломления ПС, ПБА и сополимеров для оценки количества интерференционных полос в зоне взаимодиффузии для каждой пары полимер–сополимер (рис. 1).

Так, при значениях температуры выше  $T_c$ , например для ПС-4 при 380 К, разница показателей преломления ПС и ПБА – 0.13, в случае же ПС и *стат*-СБАС-17 она составляет 0.11, что соответствует формированию в зоне взаимодиффузии до 40–45 интерференционных полос. Это означает, что инкремент состава (концентрации) при переходе от одной интерференционной полосы к другой регистрировали с точностью 2.4 об. %. Данную информацию использовали при определении составов сосуществующих фаз в системах с аморфным расслоением.

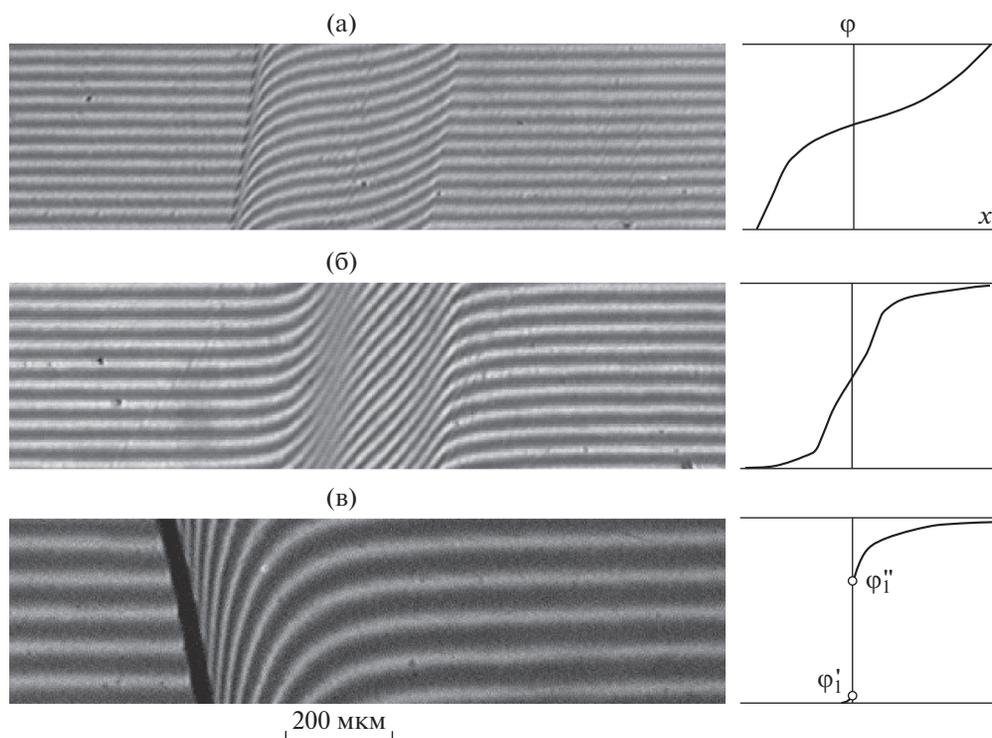
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### *Зоны взаимодиффузии*

На рис. 2а и 2б представлены типичные интерферограммы зон сопряжения фаз ПБА и сополимеров, полученных классической радикальной сополимеризацией *стат*-СБАС\*, там же для сравнения приведена информация о взаимодействии гомополимеров ПС и ПБА (рис. 2в) [19]. Можно видеть, что зона взаимодиффузии ПС и ПБА представляет собой суперпозицию пяти областей: чистых гомополимеров, межфазной границы (темная полоса в середине концентрационного профиля) и областей частичного растворения ПБА в ПС и наоборот (области слева и справа



**Рис. 1.** Температурная зависимость показателя преломления для ПБА (1), *стат*-СБАС-17 (2), ПС-1 (3), ПС-2 (4), ПС-3 (5), ПС-4 (6), ПС-5 (7) и ПС-6 (8).



**Рис. 2.** Интерферограммы взаимодействия сополимеров *стат*-СБАС-8\* (а) и *стат*-СБАС-21\* (б) с ПБА и соответствующие им профили распределения концентрации при 333 и 413 К соответственно. (в) – Интерферограмма взаимодействия в системе ПС-4–ПБА при 413 К;  $\phi_1'$  и  $\phi_1''$  – составы сосуществующих фаз.

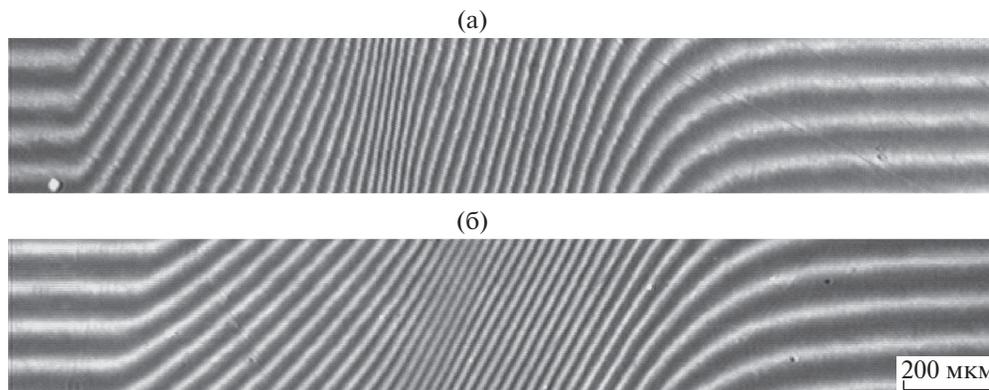


Рис. 3. Интерферограммы взаимодействия ПС-2 с сополимерами *stat*-СБАС-8\* (а) и *stat*-СБАС-21\* (б) при 413 К.

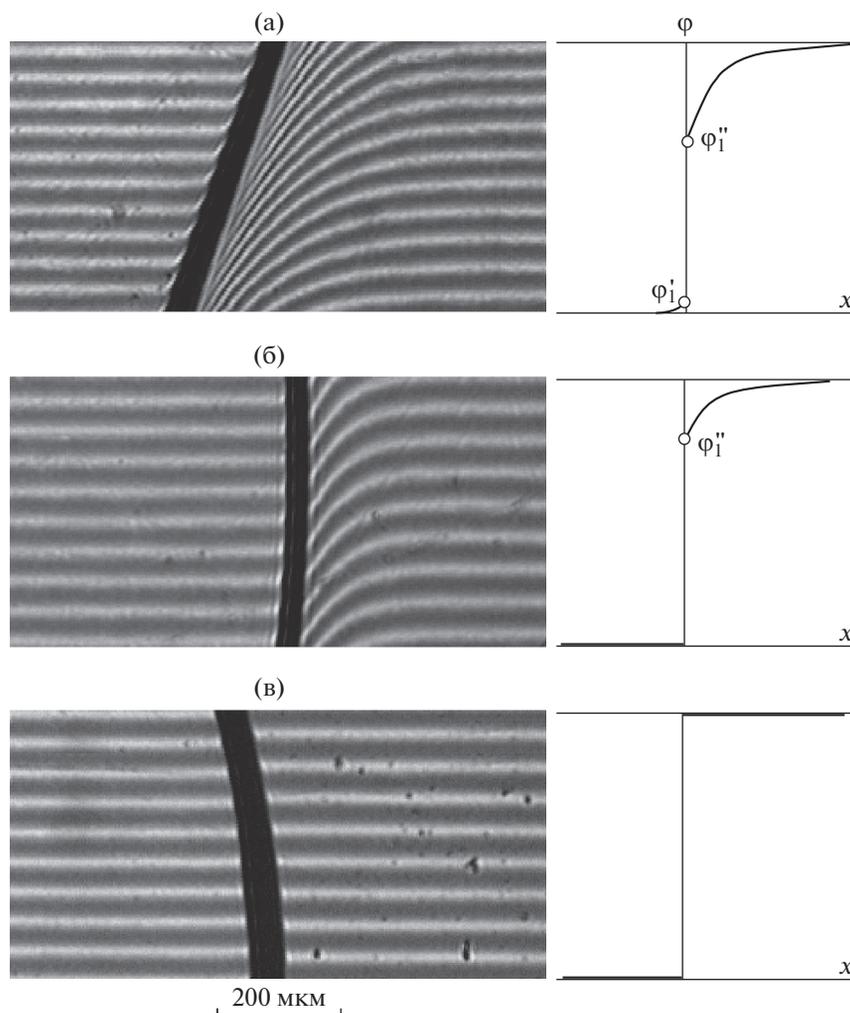


Рис. 4. Интерферограммы взаимодействия сополимера *stat*-СБАС-17 с ПС-4 (а), ПС-5 (б) и ПС-6 (в) при 413 К и соответствующие им профили распределения концентрации.

от межфазной границы соответственно). При взаимодействии сополимеров с ПБА при тех же значениях температуры наблюдается полная взаимная растворимость компонентов. Для этих систем концентрационный профиль, характеризующий распределение составов в зоне взаимо-

диффузии, идентифицируется при всех концентрациях от ПБА до *stat*-СБАС.

На примере сополимеров *stat*-СБАС\* и *stat*-СБАС, синтезированных классической и полимеризацией с обратимой передачей цепи, на рис. 3 и 4 показано влияние молекулярной массы

ПС на взаимодиффузию компонентов. Видно, что для ПС с  $M_n \leq 1.2 \times 10^3$  наблюдается полное растворение компонентов друг в друге (рис. 3).

С возрастанием ММ гомополимера его растворимость в сополимере понижается. Для ПС-4 ( $M_n = 4.1 \times 10^3$ ) в области разбавленных растворов сополимера в ПС формируется межфазная граница, разделяющая области растворения сополимера в ПС (слева от границы) и ПС в сополимере (справа от границы). Для ПС-5 ( $M_n = 9.0 \times 10^3$ ) область растворения сополимера в гомополимере вырождается. Такие системы принято относить к системам с односторонней диффузией [23, 24]. Для ПС с  $M_n > 30.0 \times 10^3$  компоненты практически не совместимы (рис. 4в). В этом случае интерферограммы представляют собой суперпозицию трех зон: две зоны чистых компонентов и зону межфазной границы.

В изотермических условиях вблизи межфазной границы устанавливаются и остаются неизменными в течение всего времени наблюдения концентрации насыщенных растворов  $\varphi'$  и  $\varphi''$ , соответствующие составам сосуществующих фаз, т.е. растворимости при данной температуре сополимеров в ПС и наоборот [25] ( $\varphi'$  и  $\varphi''$  – объемные доли содержания гомополимера в градиентном растворе). Такая структура переходной концентрационно-градиентной зоны сопряжения фаз прослеживается для всех исследованных пар ПС–*стат*-СБАС независимо от условий синтеза сополимеров.

Дополнительная информация о механизме смещения компонентов была получена по кинетике движения диффузионных фронтов гомополимеров (рис. 5) в фазу сополимера (кривые 1–5) и сополимера в фазу ПС (кривые 1'–5'). Видно, что смещение координат фронтов линейно в координатах  $X-t^{1/2}$ , что свидетельствует о диффузионном механизме самопроизвольного смещения гомополимеров с сополимерами. С ростом молекулярной массы ПС угол наклона прямых  $X-t^{1/2}$  уменьшается, указывая на снижение скорости массопереноса. При этом важно отметить, что координаты плоскости Матано–Больцмана остаются неизменными в течение всего процесса наблюдения взаимодиффузии, что подразумевает отсутствие контракции объема при смешении полимеров. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в системах ПС–*стат*-СБАС и ПС–*стат*-СБАС\* наблюдается традиционный диффузионный механизм смещения полимеров и сополимеров. Специфика той или иной системы проявляется в протяженности областей взаимодиффузии и в численных значениях коэффициентов диффузии и составов сосуществующих фаз.

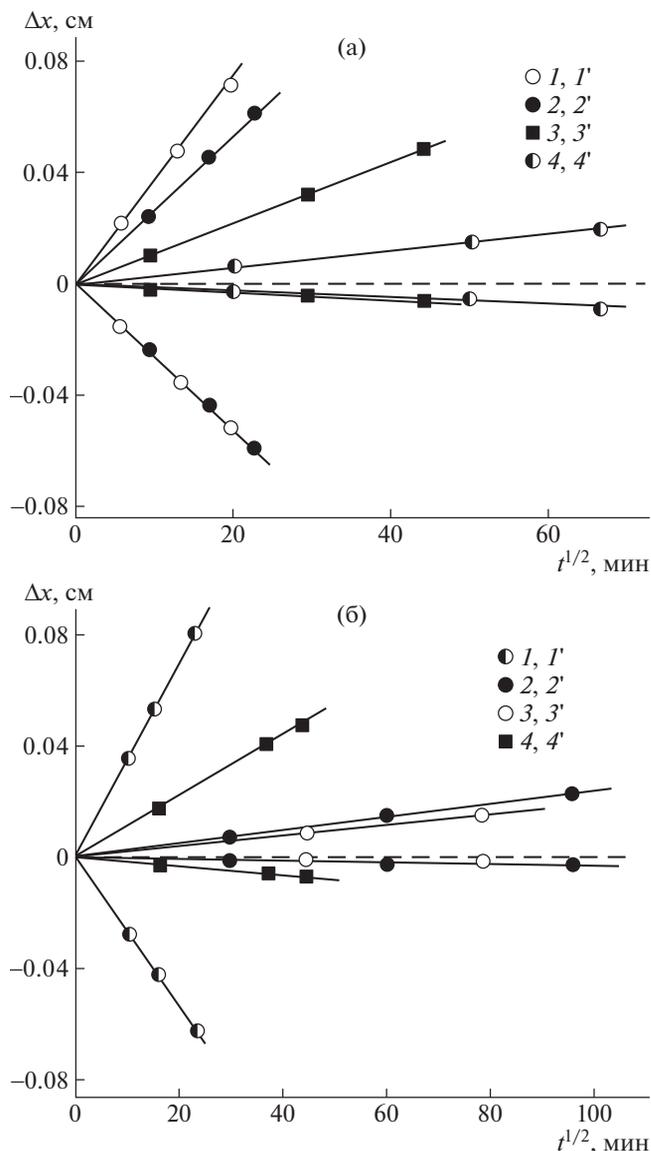
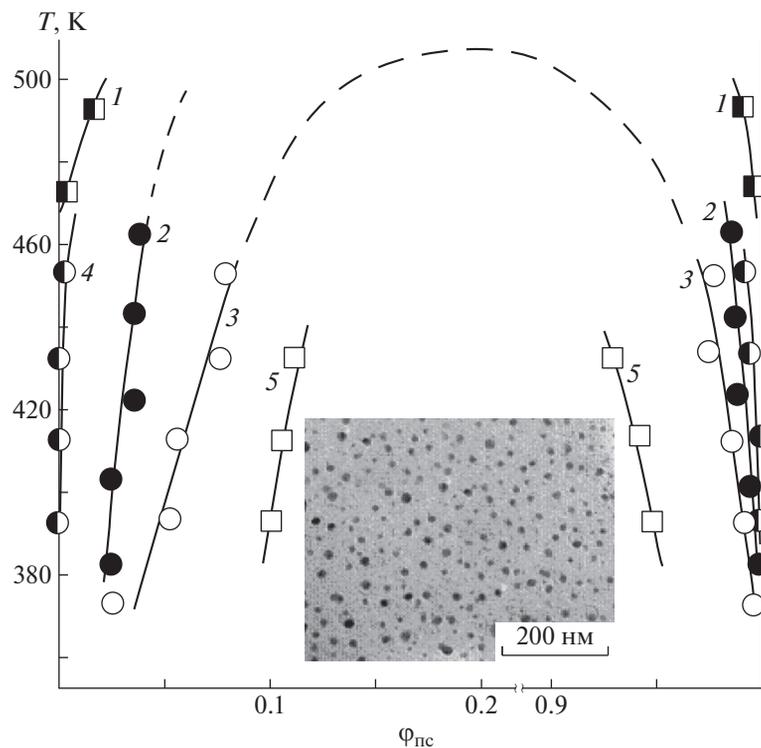


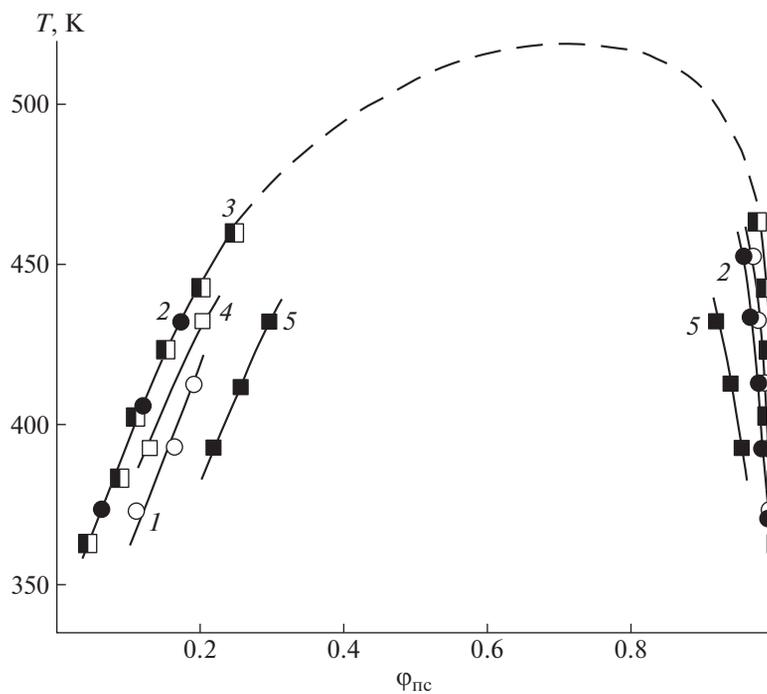
Рис. 5. Кинетика движения диффузионных фронтов при 393 К: а – в системах *стат*-СБАС-8\* с ПС-2 (1, 1'), ПС-3 (2, 2'), ПС-4 (4, 4') и ПБА–ПС-3 (3, 3'); б – в системах *стат*-СБАС-21\* с ПС-2 (1, 1'), ПС-4 (2, 2'), ПС-5 (3, 3') и ПБА–ПС-3 (4, 4'); 1–4 – кинетика движения в фазу сополимера и ПБА, 1'–4' – в фазу ПС.

#### Диаграммы фазового состояния

По температурным зависимостям составов сосуществующих фаз были построены диаграммы фазового состояния смесей ПС с сополимерами (рис. 6, 7). Видно, что взаимная растворимость компонентов смесей возрастает с увеличением температуры, т.е. системы характеризуются ВКТС. Однако экспериментально определить значение ВКТС не представлялось возможным, поскольку



**Рис. 6.** Диаграмма фазового состояния систем ПС-6–ПБА (1), ПС-5–*стат*-СБАС-8\* (2), ПС-5–*стат*-СБАС-17 (3), ПС-6–*стат*-СБАС-17 (4), ПС-5–*стат*-СБАС-25 (5) и ПС-5–*стат*-СБАС-35\* (приведена микрофотография смешанной композиции); здесь и на рис. 7 пунктиром показан моделированный купол диаграммы.



**Рис. 7.** Диаграмма фазового состояния систем ПС-4–*стат*-СБАС-17 (1), ПС-4–*стат*-СБАС-21\* (2), ПС-4–ПБА (3), ПС-4–*стат*-СБАС-25 (4) и ПС-4–*стат*-СБАС-35\* (5).

положение критических значений температуры находится в области, отвечающей термолизу триокарбонатной группы и образованию полимера с меньшей ММ [26, 27]. Теоретические оценки положения купола бинодалей были проведены в рамках подхода, предложенного и апробированного ранее в работе [19] (на рис. 6, 7 они указаны пунктиром).

Увеличение молекулярной массы ПС смещает бинодалные кривые для всех систем в область разбавленных растворов ПС. При этом характер фазовой структуры в гетерогенной области диаграмм, которую можно отнести к структуре типа “матрица–включение”, остается неизменным (электронная микрофотография на рис. 6).

При переходе от ПБА к сополимерам растворимость ПС в фазе сополимеров и наоборот возрастает с увеличением содержания звеньев стирола в цепи как для *стат*-СБАС, так и для *стат*-СБАС\*. Этот эффект наиболее ярко проявляется при построении изотермического сечения диаграммы состояния (рис. 8). Напомним, что в этом случае купол бинодалей, соответствующий содержанию стирола в сополимерах, порядка 50–55%, при котором наступает полная совместимость компонентов. Критический состав композиции определяется соотношением молекулярных масс и лежит в области 0.6–0.7 об. долей ПС.

По положению фрагментов бинодалей систем ПС-5–*стат*-СБАС-8\* и ПС-5–*стат*-СБАС-17 видно, что растворимость ПС несколько выше в первом случае (рис. 6, кривые 2 и 3). Растворимость ПС в сополимере, полученном полимеризацией обратимой передачи цепи, (кривая 4) близка к растворимости ПС в ПБА (кривая 1). Однако, этот результат, по нашему мнению, не следует связывать со структурной неоднородностью макромолекул, поскольку сополимеры *стат*-СБАС и *стат*-СБАС\* отличаются составом макромолекул, влияние которого на растворимость компонентов превышает влияние структурного фактора, о чем можно судить по взаимному расположению фигуративных точек сополимеров на пограничной кривой изотермического сечения диаграммы.

#### Термодинамика процесса смешения

Общеизвестно, что условием термодинамического равновесия двух фаз в бинарных системах считается равенство химических потенциалов каждого компонента в фазах. Условием сосуществования двух фаз, отвечающим двум точкам на бинодали, является

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1'' \quad \text{и} \quad \Delta\mu_2' = \Delta\mu_2'',$$

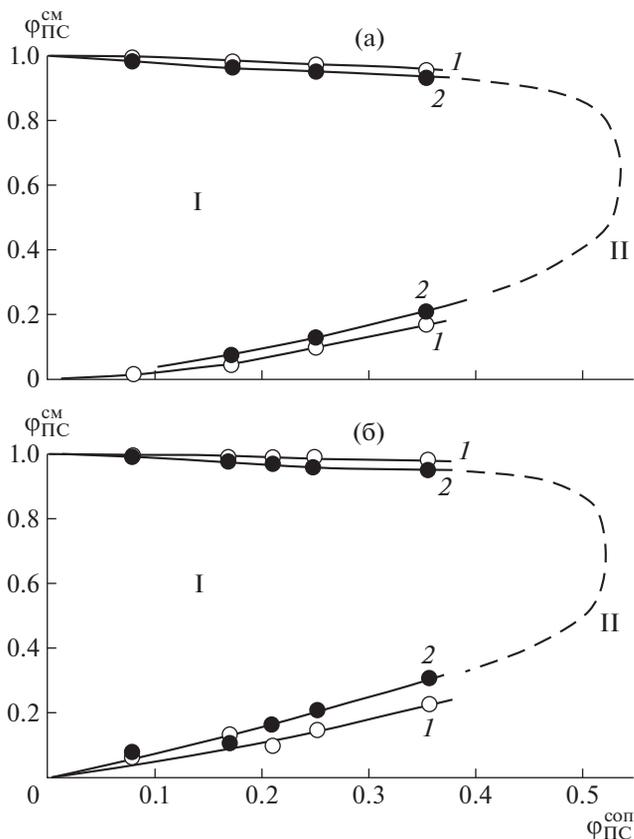


Рис. 8. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния при 393 (1) и при 433 К (2) систем ПС-5 (а) и ПС-4 (б); I – область гетерогенного состояния, II – область истинных растворов.

где  $\Delta\mu_i$  – изменение химического потенциала компонента в первой  $\Delta\mu_i'$  и во второй  $\Delta\mu_i''$  фазах.

Конкретные выражения для химических потенциалов компонентов следуют из теории полимерных растворов Флори–Хаггинса–Скотта [25], предложивших выражение для свободной энергии Гиббса при смешении двух полимеров в общем объеме  $V$ :

$$\Delta G_{\text{см}} = \frac{RTV}{V_r} \left[ \frac{\Phi_1}{r_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{r_2} \ln \Phi_2 + \chi_{12} \Phi_1 \Phi_2 \right] \quad (1)$$

Здесь  $V_r$  – сравнительный объем, который, согласно работе [28], принимается равным  $100 \text{ см}^3/\text{моль}$ ;  $r$  – степени полимеризации гомополимера и сополимеров, выраженные в единицах сравнительного объема (при расчете для сополимеров использовали значения средневесовой ММ);  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  – объемные доли гомополимера и сополимера соответственно;  $\chi$  – парный параметр взаимодействия, характеризующий взаимодействие компо-

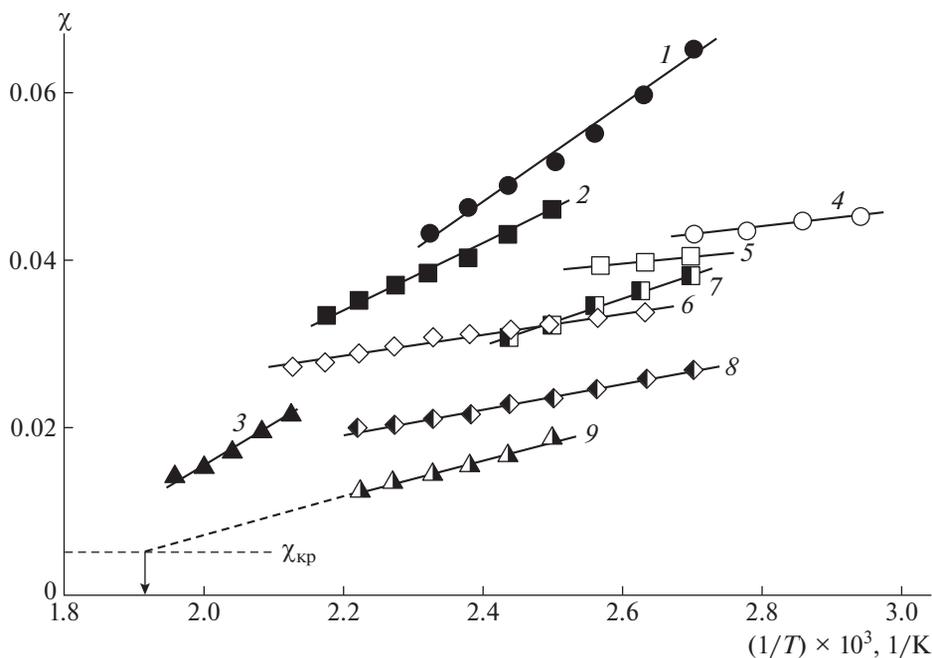


Рис. 9. Температурная зависимость парного параметра взаимодействия ПБА с ПС-3 (1), ПС-4 (2) и ПС-6 (3); *стат*-СБАС-8\* с ПС-3 (4) и ПС-5 (5); *стат*-СБАС-21\* с ПС-4 (6); *стат*-СБАС-17 с ПС-4 (7), ПС-5 (8) и ПС-6 (9).

нентов. Для химических потенциалов с учетом концентрационной зависимости парного параметра взаимодействия  $\chi(\varphi_i)$ :

$$\begin{aligned} \ln\varphi_1' + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)\varphi_2' + r_1\chi_{12}(\varphi_2')^2 &= \\ = \ln\varphi_1'' + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)\varphi_2'' + r_1\chi_{12}(\varphi_2'')^2 & \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln\varphi_2' + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right)\varphi_1' + r_2\chi_{21}(\varphi_1')^2 &= \\ = \ln\varphi_2'' + \left(1 - \frac{r_2}{r_1}\right)\varphi_1'' + r_2\chi_{21}(\varphi_1'')^2 & \quad (3) \end{aligned}$$

где  $\varphi_i'$  – объемная доля  $i$ -того компонента в первой фазе,  $\varphi_i''$  – объемная доля  $i$ -того компонента во второй фазе,  $\chi_{12} = \chi + \frac{\partial\chi}{\partial\varphi_1}$ ,  $\chi_{21} = \chi + \frac{\partial\chi}{\partial\varphi_2}$ .

Решение уравнений (1) и (2) относительно величин  $\chi_{12}$  и  $\chi_{21}$  позволяет получить однозначные расчетные соотношения, которые могут быть применимы для бинарных полимерных систем без учета композиционной неоднородности макромолекул:

$$\chi_{12} = \frac{\ln\varphi_1'' - \ln\varphi_1'}{r_1((\varphi_2')^2 - (\varphi_2'')^2)} - \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \frac{1}{\varphi_2' + \varphi_2''} \quad (4)$$

$$\chi_{21} = \frac{\ln\varphi_2'' - \ln\varphi_2'}{r_2((\varphi_1')^2 - (\varphi_1'')^2)} - \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) \frac{1}{\varphi_1' + \varphi_1''} \quad (5)$$

По составам сосуществующих фаз для этих систем впервые были рассчитаны численные значения  $\chi_{12}$  и  $\chi_{21}$ . Следует отметить, что значения  $\chi_{12}$  и  $\chi_{21}$  практически совпали друг с другом (например, для ПС-4–*стат*-СБАС-17  $\chi_{12} = 0.036 \pm 0.003$ ,  $\chi_{21} = 0.033 \pm 0.002$ ), что свидетельствует об отсутствии в системе концентрационной зависимости парных параметров взаимодействия компонентов.

Температурные зависимости  $\chi_{12}$  представлены на рис. 9. Видно, что значения парного параметра взаимодействия систем ПС–ПБА и ПС–*стат*-СБАС изменяются в сравнительно узком диапазоне от 0.01 до 0.07 и близки критическому значению парного параметра  $\chi_{кр} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2$ .

При этом текущие значения  $\chi_{12} > (\chi_{12})_{кр}$ , что свидетельствует о несовместимости или частичной совместимости смесей ПС–*стат*-СБАС.

Для всех исследованных систем наблюдаются линейные температурные зависимости  $\chi_{12} - 1/T$ , угол наклона которых, характеризующий энтальпийный вклад в энергию взаимодействия полимеров, положителен, что соответствует системам с ВКТС. Следует отметить, что положение ВКТС

можно оценить по точке пересечения экстраполированной зависимости  $\chi_{12} - 1/T$  к  $(\chi_{12})_{кр}$ .

На рис. 10 обобщены зависимости парных параметров взаимодействия от состава сополимеров бутилакрилата и стирола. Видно, что парный параметр взаимодействия снижается с увеличением содержания в цепи сополимеров звеньев стирола, асимптотически приближаясь к предельным значениям, совпадающим с  $(\chi_{12})_{кр}$ . Эта зависимость может быть использована для оценки состава сополимеров (точка пересечения кривых  $\chi_{12} \cong (\chi_{12})_{кр}$ , при котором их смеси с гомополимером оказываются в области совместности. Критическое значение  $\phi_{ПС}$ , определенное по точке пересечения кривых  $\chi_{12}(\phi)$  и  $(\chi_{12})_{кр}$ , составляет 0.6–0.7 об. долей ПС. Это расчетное значение хорошо согласуется с экспериментальными данными (см. рис. 8).

#### Диффузионные характеристики

Известно, что в бинарных системах наибольший интерес представляют две предельные области составов  $\phi_1 \rightarrow 0$  и  $\phi_1 \rightarrow 1$ , которые соответствуют положению фронтов диффузии в фазе сополимера и гомополимера. Здесь  $\phi_1$  – концентрация ПС в его растворах сополимеров. Именно эта информация была использована при анализе взаимодействия сополимеров и ПС.

На рис. 11 представлены зависимости коэффициентов диффузии ПС в сополимеры и наоборот от состава сополимеров. Очевидно, что в первом

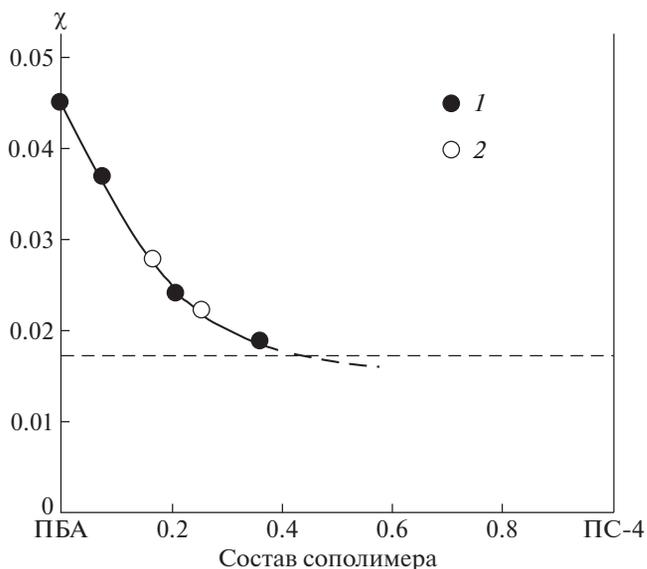


Рис. 10. Зависимость парного параметра взаимодействия от состава сополимера при 400 К в системе с ПС-4: 1 – ПБА (на оси ординат) и *stam*-СБАС\*, 2 – *stam*-СБАС.

случае ( $\phi_1 \rightarrow 0$ ) можно судить о парциальной трансляционной подвижности макромолекул гомополимера в среде сополимера стирола и бутилакрилата; во втором ( $\phi_1 \rightarrow 1$ ) – о трансляционной подвижности сополимеров в матрице ПС [29, 30].

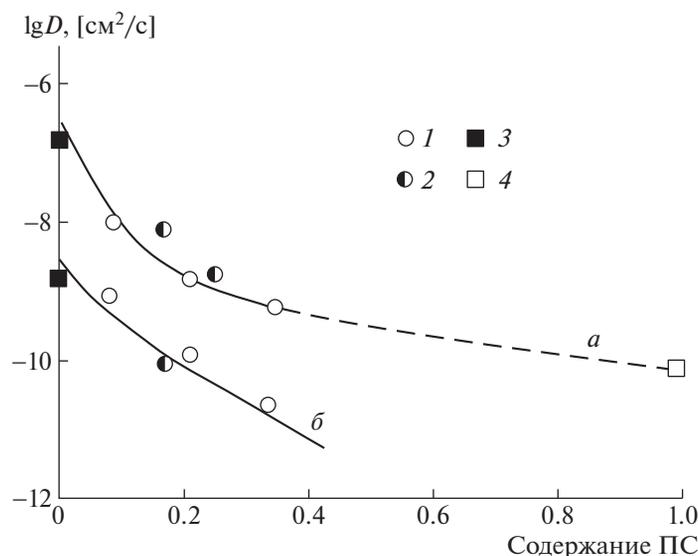


Рис. 11. Зависимость коэффициента диффузии от состава сополимера при 393 К в фазе сополимеров при диффузии ПС-4 в матрицу ПБА или сополимеров (а) и в фазе ПС при диффузии ПБА или сополимера в матрицу ПС-4 (б): 1 – *stam*-СБАС\*, 2 – *stam*-СБАС, 3 – ПБА, 4 – ПС.

**Таблица 2.** Энергия активации диффузии в системах ПС–акриловые сополимеры

Диффузانت	Диффузионная среда	$E_a$ , кДж/моль
ПС-4	ПБА	29.7
ПС-4	стат-СБАС-8*	32.2
ПС-4	стат-СБАС-17	32.6
ПБА	ПС-4	44.2
стат-СБАС-8*	ПС-4	48.0
стат-СБАС-17	ПС-4	48.5

В “рептационной модели” такое изменение природы диффузионной среды и диффузанта означает, что в первом случае получаем информацию преимущественно о влиянии макромолекул сополимера, образующих “стенки трубки”, на трансляционную подвижность макромолекул ПС. Во втором – информацию о влиянии на коэффициент диффузии структуры макромолекул сополимеров, движущихся “вдоль трубки”, образованной макромолекулами ПС [29, 30].

Интересно отметить, что коэффициенты диффузии макромолекул ПС в сополимеры ( $D_{12}$ ) выше коэффициентов диффузии макромолекул сополимеров в ПС ( $D_{21}$ ). Это соотношение между коэффициентами диффузии  $D_{12}$  и  $D_{21}$  сохраняется при всех значениях температуры и связано с различием в значениях молекулярных масс ПС и сополимеров. Близость в расположении фигуративных точек сополимеров стат-СБАС и стат-СБАС\* на концентрационных зависимостях парциальных коэффициентов диффузии  $D_{12}$  и  $D_{21}$  означает, что возможное различие в композиционной неоднородности сополимеров разных методов синтеза в области истинных растворов диаграмм состояния носят флуктуационный характер и не оказывают влияния на коэффициенты трансляционной диффузии и координату диффузионного фронта. К аналогичному выводу приводят и результаты по энергии активации диффузии (табл. 2).

Таким образом, проведено комплексное исследование процессов диффузии и растворимости ПС различных ММ в статистических сополимерах *n*-бутилакрила и стирола различного состава. Показано, что метод синтеза, влияющий на дисперсию сополимеров по ММ и составу, т.е. структурная неоднородность макромолекул ста-

тистических сополимеров оказывает меньшее влияние на фазовые и диффузионные параметры, чем различия в составе сополимеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 17-03-00197А) и в рамках Госзадания (№ АААА-А18-118030690046-0).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербина А.А., Вокаль М.В., Чалых А.Е. // Изв. РАН. Сер. Хим. 2015. № 4. С. 791.
2. Green P.F., Barbour J.Ch. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. V. 235. P. 640.
3. Tsubaki K., Ishizu K. // Polymer. 2001. V. 42. P. 8387.
4. Маклаков А.И., Скурда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Казанский гос. ун-т, 1987.
5. Чалых А.Е., Злобин В.Б. // Успехи химии. 1998. Т. 57. № 6. С. 903.
6. Потеряев А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т физ. химии и электрохимии РАН, 2018.
7. Diffusion in Polymers (Plastics Engineering) / Ed. by P. Neogi. New York; Basel; Hong Kong: CRC Press, 1996 (ISBN 0-8247-9530-X).
8. Wu L., Cochran E.W., Lodge T.P., Bates F.S. // Macromolecules. 2004. V. 37. P. 3360.
9. Spontak R.J., Smith S.D. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 2001. V. 39. P. 947.
10. Eastwood E.A., Dadmun M.D.A. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 740.
11. Zhou Y., Jiang K., Song Q., Liu S. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 13076.
12. Jia Z., Xu X., Fu Q., Huang J. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 6071.
13. Jia Z., Liu C., Huang J. // Polymer. 2006. V. 47. P. 7615.
14. Pavlovic D., Linhardt J.G., Kunzler J.F., Shipp D.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2008. V. 46. P. 7033.
15. Nagata Y., Masuda J., Noro A., Cho D., Takano A., Matsushita Y. // Macromolecules. 2005. V. 38. P. 10220.
16. Hong J., Wang Q., Fan Z. // Macromol. Rapid. Commun. 2006. V. 27. P. 57.
17. Lei P., Wang Q., Hong J., Li Y. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 6600.
18. Wang Q., Li Y.X., Hong J., Fan Z.Q. // Chin. J. Polym. Sci. 2006. V. 24. P. 593.
19. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 4. P. 445.
20. Chernikova E.V., Yulusov V.V., Garina E.S., Kostina Yu.V., Bondarenko G.N., Nikolaev A.Yu. // Polymer Science B. 2013. V. 55. № 3–4. P. 176.
21. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.

22. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр "ОДА-2": Метод. пособие. М.: Ин-т физ. химии РАН, 1996.
23. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
24. Тагер А.А. Физикохимия полимеров: Учеб. пособие для хим. факультетов ун-тов / Под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007.
25. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
26. Chernikova E.V., Plutalova A.V., Garina E.S., Vishnevetsky D.V. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 21. P. 3622.
27. Никулова У.В., Чалых А.Е. // Структура и динамика молекулярных систем / Под ред. А.А. Шербиной. 2017. М.: Ин-т физ. химии и электрохимии РАН, 2017. С. 177. Вып. 24.
28. Полимерные смеси / Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского, А.П. Коробко. М.: Мир, 1981.
29. Шербина А.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т физ. химии и электрохимии РАН, 2016.
30. de Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca; New York: Cornell Univ. Press., 1979.