

СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541.64:536.7

ДИФФУЗИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИСТИРОЛА С БЛОК- И ГРАДИЕНТНЫМИ СОПОЛИМЕРАМИ БУТИЛАКРИЛАТА И СТИРОЛА

© 2020 г. А. Е. Чалых^а, У. В. Никулова^{а,*}, А. А. Щербина^{а,б}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4, Россия

^б Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9, Россия

*e-mail: ulianan@rambler.ru

Поступила в редакцию 13.11.2019 г.

После доработки 10.01.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2020 г.

Методом оптической интерферометрии впервые изучено фазовое равновесие в системе полистирол–блок-сополимеры и градиентные сополимеры *n*-бутилакрилата и стирола для полистирола разной молекулярной массы и различной архитектуры сополимеров. Построены фазовые диаграммы, которые характеризуются верхними критическими температурами смешения. Рассчитаны парные параметры взаимодействия в этих системах и оценена термодинамика смешения компонентов. Получены данные о взаимодиффузии полистирола в сополимер и сополимера в полистирол. Проведен анализ влияния состава сополимера на его взаимодействие с полистиролом. Рассчитаны коэффициенты трения макромолекул и коэффициенты диффузии мономерных звеньев. Показано, что они не зависят от молекулярной массы диффузанта и архитектуры сополимера.

DOI: 10.31857/S2308112020040033

Настоящая работа является продолжением начатых нами ранее исследований взаимодиффузии и фазовых равновесий в системах ПС–полибутилакрилат (ПБА) и ПС–*стат*-сополимеры бутилакрилата и стирола [1–4]. Были построены и проанализированы диаграммы фазового состояния. Показано, что большая часть этих систем характеризуется диаграммами с аморфным расслоением и верхними критическими температурами смешения. В рамках классической теории Флори–Хаггинса–Скотта [5, 6] определены парные параметры взаимодействия, прослежена их зависимость от молекулярной массы ПС, состава статистических сополимеров и температуры. Получены данные о профилях распределения компонентов в зонах взаимодиффузии, парциальных коэффициентах диффузии ПС в сополимеры и сополимеров в ПС. Рассчитаны энергии активации диффузии. Показано, что структурная неоднородность макромолекул статистических сополимеров оказывает меньшее влияние на фазовые и диффузионные параметры систем, чем различия в их составе.

В данной работе в качестве компонентов смешанных композиций выступают блок- и градиентные сополимеры *n*-бутилакрилата со стиролом

(СБАС) разного строения, а гомополимеры ПС и ПБА в качестве макромолекулярных зондов. Выбор этой группы сополимеров был продиктован тем, что они по сравнению с исследованными ранее статистическими сополимерами позволяют выявить специфические особенности растворимости и трансляционной подвижности макромолекул сложной архитектуры в явно композиционно-неоднородных, чередующихся, блок- и привитых сополимерах.

В работе [4] на основании термохимических и структурно-морфологических исследований нами были идентифицированы принципиальные различия между блок- и градиентными СБАС. Наличие протяженных статистических фрагментов у градиент-СБАС существенно влияет на конформацию макромолекулярной цепи в целом, позволяя ПС блокам формировать небольшие неоднородности структуры, которые не приводят к выделению ПС как отдельной фазы. Блок-СБАС с низким (до 40%) содержанием стирола в сополимере ведет себя аналогичным образом, хотя плотность упаковки доменов нарастает, а температура стеклования таких сополимеров отклоняется от аддитивности Фокса–Флори. С ростом содержания стирола в блок-СБАС (выше 40%) на-

Таблица 1. Характеристики объектов исследования

Полимер/сополимер	Содержание стирола, % (ИК)	Содержание <i>n</i> -бутилакрилата, % (ИК)	$M_n \times 10^{-3}$ (ГПХ)	$\bar{D}$	T_g , К (ДСК)
ПБА	0	100	35.0	1.17	223
ПС-1	100	0	0.74	1.11	303
ПС-2	100	0	1.14	1.07	343
ПС-3	100	0	2.33	1.07	348
ПС-4	100	0	4.10	1.00	353
ПС-5	100	0	9.0	1.01	373
ПС-6	100	0	30.0	1.02	373
стат-СБАС-17	17	83	47.0	1.40	248
блок-СБАС-7	7	93	64.0	1.32	233
блок-СБАС-12	12	88	58.0	1.18	233
блок-СБАС-17	17	83	67.0	1.36	235
блок-СБАС-46	46	54	25.0	1.47	254, 349
градиент-СБАС-18	18	82	47.0	1.12	250

блюдается фазовый переход и, как следствие, выделение отдельных фаз, обогащенных фрагментами блоков ПС, что приводит к появлению двух температур стеклования.

Один из ключевых вопросов в области смесей полимеров – уровень термодинамической совместимости компонентов, поскольку он в существенной степени определяет морфологию и механические свойства смеси. В данной работе представлены результаты исследования фазового равновесия в системах ПС–блок-СБАС и ПС–градиентный СБАС в широком диапазоне ММ обоих компонентов. Отметим, что в силу близости химической структуры стат-, блок- и градиентных сополимеров композиции ПС–СБАС являются удобной и интересной модельной системой для изучения общих закономерностей совместимости полимеров.

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование фазовых равновесий и взаимодиффузии в системах ПС–блок-сополимеры и градиентные сополимеры СБАС в широком диапазоне температур и изменения ММ обоих компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПБА, ПС и блок-, градиентные сополимеры *n*-бутилакрилата и стирола различной микроструктуры, полученные методом сополимеризации с обратной передачей цепи. Содержание стирола в сополимерах варьировали в интервале 7–46 мол. % (табл. 1). Условия синтеза, методика определения состава сополимеров описаны в работах [7, 8]. Для сравнения был использован статистический сополимер *n*-бутилакрилата и стирола с содержанием стирола 17 мол. %.

Блок-сополимер имеет трехблочную структуру типа блок-ПС–блок-ПБА–блок-ПС [4, 8]. При этом внутри блока ПБА расположен ОПЦ-агент. Градиентный сополимер представляет собой более сложную трехблочную структуру, где на границе блоков сформированы небольшие фрагменты статистического сополимера. Ожидается, что такая структура обеспечит более плавный переход между блоками в сополимере. Таким образом, подобную градиентную структуру можно отчасти рассматривать как пятиблочную типа блок-ПС–блок-стат–блок-ПБА–блок-стат–блок-ПС.

Характерной особенностью выбранных блок- и градиентных сополимеров является наличие одной температуры стеклования для всех составов сополимеров, кроме блок-СБАС-46. Средняя ММ исследованных сополимеров составляет $(47–67) \times 10^3$ кроме блок-СБАС-46, ММ которого в два раза меньше. ММ статистических сополимеров ПС и ПБА (стат-СБАС) [2] близка к блок-СБАС и лежит в диапазоне $(47–52) \times 10^3$. Молекулярную массу ПС варьировали в диапазоне $(0.8–30) \times 10^3$, что сравнимо с размерами блоков в сополимерах.

Растворимость полимеров исследовали методом лазерной микроинтерферометрии [9, 10]. Все измерения проводили на пленках ПС и сополимеров толщиной 120–150 мкм, которые получали методом прессования [2]. Методика проведения измерений и обработка интерферограмм не отличались от традиционной и описана нами ранее [1, 2]. Измерения проводили в режиме ступенчатого подъема и понижения температуры от 280 до 500 К, но для построения фазовых диаграмм использовали данные, полученные в режиме ступенчатого подъема температуры до 440 К, что связано с термодеструкцией сополимеров [3].

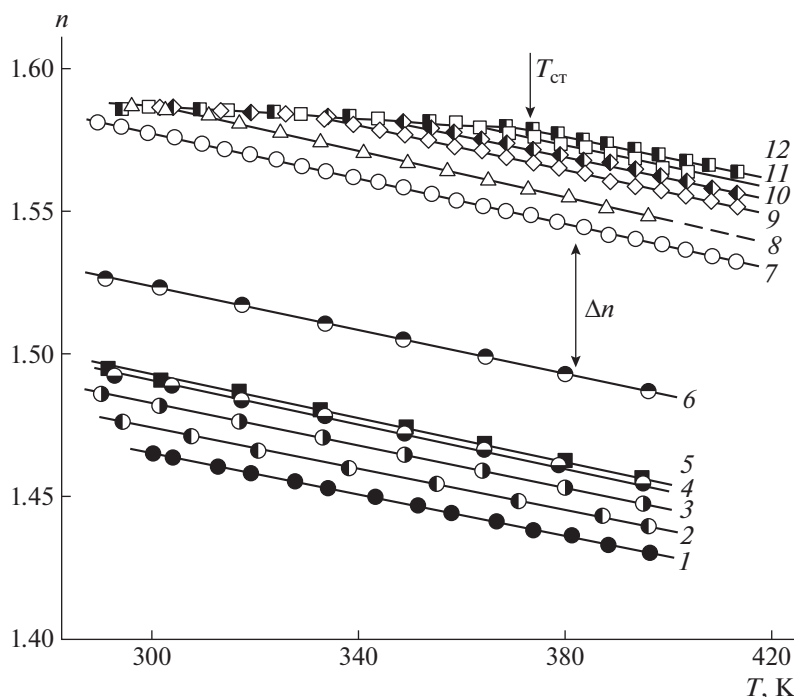


Рис. 1. Температурная зависимость показателя преломления для ПБА (1), блок-СБАС-7 (2), блок-СБАС-12 (3), блок-СБАС-17 (4), *градиент*-СБАС-18 (5), блок-СБАС-46 (6), ПС-1 (7), ПС-2 (8), ПС-3 (9), ПС-4 (10), ПС-5 (11) и ПС-6 (12).

Предварительными экспериментами были определены температурные зависимости показателя преломления для сополимеров и их смесей (рис. 1). Измерения проводили на рефрактометре ATAGO NAR-2T (Япония) в указанном выше диапазоне температур и составов. Для всех исследованных компонентов наблюдались как линейные температурные зависимости показателя преломления, так и аддитивные зависимости этой величины от состава, поэтому по полученным интерферограммам можно судить о концентрационных профилях и их изменениях со временем и температурой. Показано, что при температурах выше T_g , например для ПС-4 при 380 К, разница показателей преломления ПС и ПБА составляет 0.13, ПС и блок-СБАС-17 или *градиент*-СБАС-18 — 0.11, ПС и блок-СБАС-46 — 0.07, что соответствует формированию в зоне взаимодиффузии от 42 до 23 интерференционных полос соответственно. Это означает, что инкремент состава (концентрации) при переходе от одной полосы к другой регистрируется с точностью ~ 2.4 об. %. Эта информация имеет принципиальное значение при расчете составов сосуществующих фаз в системах с аморфным расслоением.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зоны взаимодиффузии

На рис. 2, 3 представлены типичные интерферограммы зон взаимодиффузии, самопроизволь-

но возникающие при сопряжении фаз блок-СБАС и *градиент*-СБАС с фазой ПС при различных температурах и ММ гомополимера. Видно, что в случае низкомолекулярного ПС ($M_n < 1.2 \times 10^3$) зоны взаимодиффузии — классический пример полностью взаиморастворимых компонентов (рис. 2а, 2д). В этих системах и для блок- и для градиентных сополимеров в зоне взаимодиффузии наблюдается формирование непрерывного профиля распределения концентрации при переходе от ПС к сополимеру. Обе ветви профиля распределения концентрации симметричны по отношению к средней точке ординаты (рис. 4а).

Увеличение молекулярной массы ПС ($(4 \times 10^3) < M_n < (10 \times 10^3)$) изменяет характер переходной области сопряжения фаз. В средней области составов наблюдается межфазная граница, разделяющая область растворения (область диффузии) макромолекул ПС в фазе сополимера (справа от фазовой границы) от области растворения макромолекул сополимеров в фазе гомополимера (слева от фазовой границы). Фазовая граница на интерферограммах в изотермических условиях не изменяет своего положения с течением времени, а скачок концентраций на межфазной границе остается постоянным и зависит только от температуры. В циклах повышения—понижения температуры скачок концентраций ϕ' и ϕ'' количественно воспроизводится, что позволяет говорить о равновесности устанавливающиеся на межфазной границе составов сосуществующих фаз, т.е.

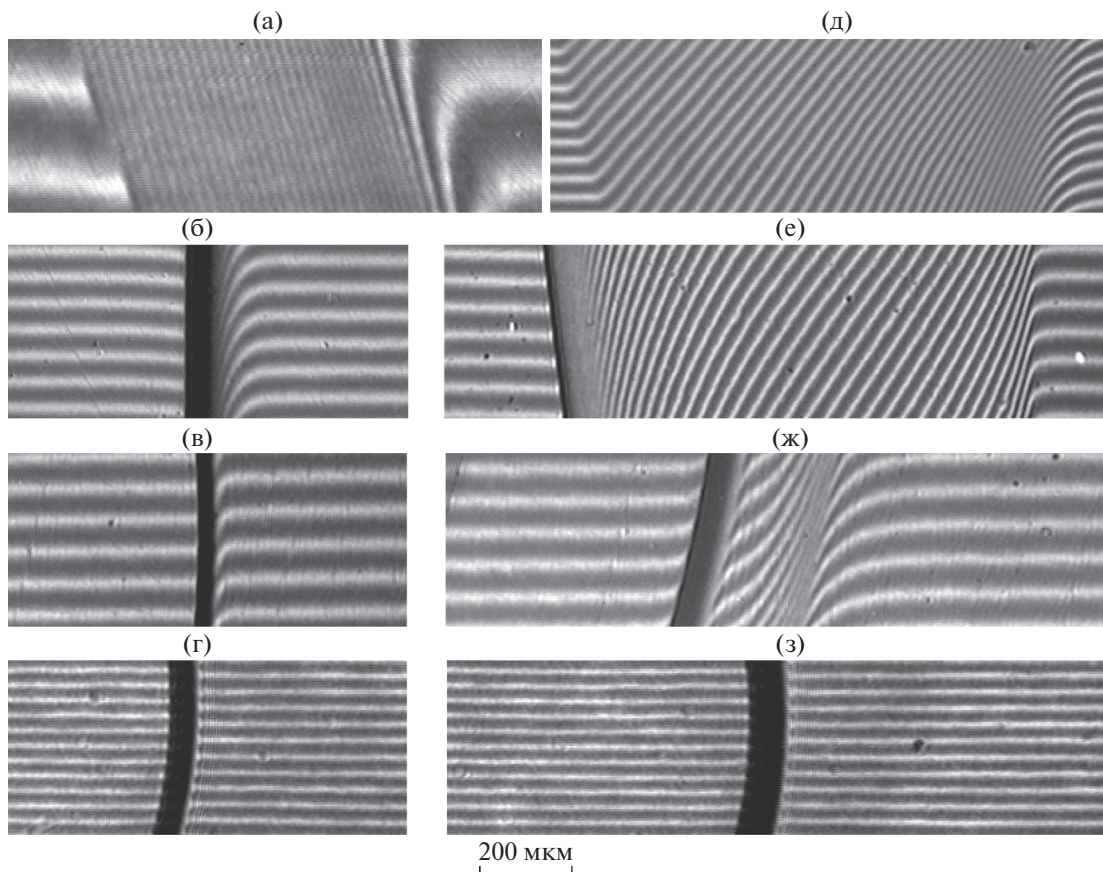


Рис. 2. Влияние температуры и молекулярной массы ПС на характер интерферограмм в системах ПС–блок–СБАС–17 для молекулярной массы ПС 1140 (а), 4100 (б, е), 9000 (в, ж), 30000 (г, з) и системе ПС–2–блок–СБАС–12 (д). $T = 383$ К (а–д) и 433 К (е–з).

растворимости при данной температуре сополимеров в ПС и ПС в сополимере соответственно.

С повышением температуры растворимость ПС в фазе блок- и градиентных сополимеров возрастает, что свидетельствует о ВКТС в системах ПС–блок–СБАС и ПС–градиент–СБАС.

Дальнейшее увеличение молекулярной массы ПС приводит к снижению взаимной растворимости полимеров (рис. 2). При молекулярной массе ПС более 30×10^3 растворимость компонентов практически равна нулю. При таких условиях зона сопряжения фаз совпадает с межфазной границей (рис. 2г, 2з). Подобным образом проявлялось влияние молекулярной массы ПС при смешении ПС с ПБА и со *стат*-СБАС [2].

Специфическая особенность поведения блок- и градиентных сополимеров наблюдается в области высоких температур. Так, начиная с 415 К в зоне взаимодиффузии систем ПС–4–блок–СБАС–17 (рис. 2б, 2е) и ПС–5–блок–СБАС–17 (рис. 2в, 2ж) происходит набухание системы и формирование второй оптической границы в области разбавленных растворов блок-сополимера в ПС. При повышении температур до 433 К оптическая граница вырождается, а на профиле распределения концентраций возникает вторая концентрационная

волна (рис. 4б). При этом кривая распределения концентраций становится асимметричной относительно средней точки ординаты, что мы связываем с различием в растворимости компонентов.

На рис. 3 представлены сравнительные интерферограммы для сополимеров различной архитектуры, включая статистический, блок- и градиентный, а также ПБА. Видно, что тип сополимера мало влияет на характер диффузионных зон. Существенное отличие присуще только *блок*-СБАС–46, стремительное набухание которого при нагревании описано выше.

Интересно отметить, что для сополимеров с содержанием стирола до 40% в режимах нагревание–охлаждение за пределами указанных температур положение межфазной границы и состав сосуществующих фаз полностью воспроизводятся. Для сополимера *блок*-СБАС–46 после набухания фазовый распад при понижении температуры не наблюдается.

Мы связываем эти эффекты с наличием в матрице блок-сополимеров сетки пространственных связей, обусловленной сегрегацией доменов ПС и фрагментов цепей ПБА в псевдофазу. Под влиянием диффузанта такая фазовая (доменная) сетка при повышенных температурах разрушается

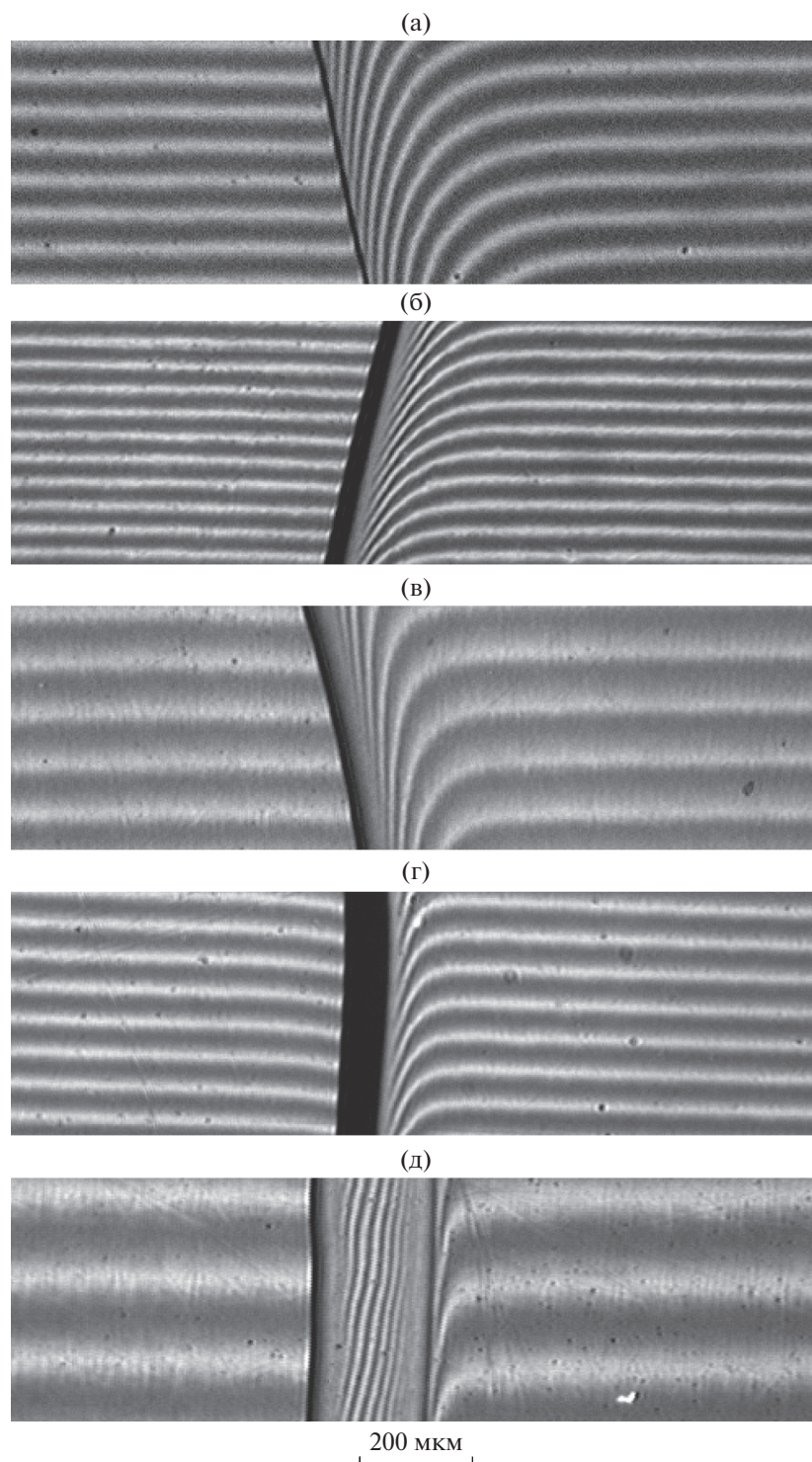


Рис. 3. Интерферограммы взаимодействия ПС-4 с ПБА (а) и сополимерами *стат*-СБАС-17 (б), *градиент*-СБАС-18 (в), *блок*-СБАС-17 (г), *блок*-СБАС-46 (д) при 393 К.

(плавится) и система становится однофазной. Можно предполагать, что для восстановления начальной надмолекулярной структуры блок- и градиентных сополимеров требуется осуществить использованную ранее (на первом этапе) технологию переработки сополимеров.

Диаграммы фазового состояния и парные параметры взаимодействия

Диаграммы фазового состояния систем ПС–*блок*-СБАС и ПС–*градиент*-СБАС (рис. 5, 6) были построены традиционным способом — по температурным зависимостям составов сосуше-

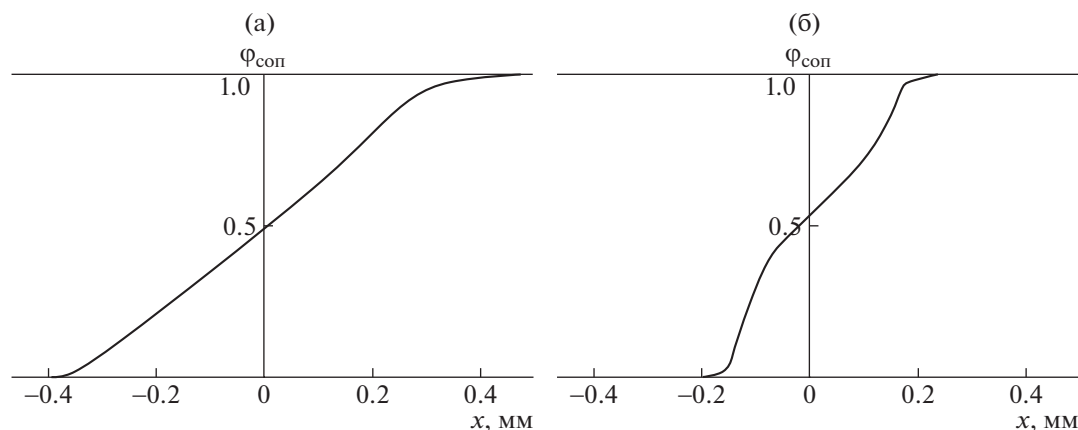


Рис. 4. Профиль распределения концентрации в зоне взаимодиффузии в системах ПС-2–блок-СБАС-7 при 383 К (а) и ПС-5–блок-СБАС-46 при 433 К (б).

ствующих фаз. При этом учитывались только те экспериментальные данные, которые воспроизводились в циклах нагревание–охлаждение. На диаграммах выделены области высоких температур (выше 433 К), в которых при длительных процессах контактирования компонентов наблюдали термодеструкцию сополимеров [3, 11].

Видно, что все исследованные системы характеризуются ВКТС. Диаграммы, как для большинства полимерных систем со значительными различиями молекулярных масс компонентов, асимметричны [12], а критические концентрации смещены в сторону компонента с меньшей ММ. Заметим, что полученные данные хорошо согласуются с фазовыми диаграммами, представленными в работе [2]. Показано, что все перечисленные выше фазовые состояния воспроизводятся в циклах повышение–понижение температуры.

Растворимость компонентов возрастает с увеличением температуры. Это означает, что для всех исследованных систем, включая ПБА–ПС и ПС–стат-СБАС, характерны фазовые диаграммы аморфного расслоения с ВКТС, находящейся в области термодеструкции сополимеров.

Наблюдается достаточно выраженная асимметрия в положении бинодальных кривых на температурно-концентрационном поле диаграмм. Правая ветвь бинодали, характеризующая растворимость ПС в блок-СБАС, располагается в области разбавленных растворов СБАС в фазе ПС (менее 5 об. %). С изменением молекулярной массы ПС от 4×10^3 до 30×10^3 ее положение на температурно-концентрационном поле диаграммы остается практически неизменной. Растворимость ПС в блок-СБАС (левая ветвь бинодали) резко уменьшается с увеличением молекулярной массы ПС. Минимальные значения растворимости в этой области составов достигается при $M_n \geq 30 \times 10^3$.

На рис. 6 на примере ПС-4 рассмотрено влияние состава и структуры сополимера на диаграм-

му фазового состояния. Видно, что растворимость блок-СБАС в ПС мало отличается от растворимости ПБА в ПС (правые ветви бинодалей). Заметное различие в положении пограничных кривых начинается только при температурах выше 440 К.

Чем больше содержание звеньев стирола в сополимере, тем больше протяженность области растворимости компонентов. Для блок-СБАС-7 растворимость ПС-4 в сополимере лежит в диапазоне 0.1–0.2 об. доли., для блок-СБАС-17 уже 0.1–0.3 об. доли, а для блок-СБАС-46 – 0.3–0.7 об. доли. Интересно отметить тот факт, что значения растворимости ПС-4 в градиент-СБАС-18 (кривая 3) и блок-СБАС-17 (кривая 4) близки.

Наиболее ярко влияние структуры и топологии макромолекулярной цепи сополимеров прослеживается при рассмотрении изотермических сечений фазовых диаграмм. На рис. 7 приведены обобщенные данные систем ПС–ПБА, ПС–стат-СБАС, ПС–блок-СБАС и ПС–градиент-СБАС. При таком представлении бинодальных кривых область гетерогенного состояния заключена между ними, а точка их пересечения эквивалентна критической точке (критическому составу) при данной температуре. Купол бинодали соответствует содержанию стирола в блок-СБАС порядка 48–50% (для стат-СБАС это значение составляет 50–55%), при котором наступает полная совместимость компонентов. Видно, что для систем ПС–блок-СБАС экспериментальные значения составов сосуществующих фаз ложатся на единые бинодальные кривые при разной температуре (кривая 1 при 393 К и кривая 2 при 433 К). Следует отметить, что данные для градиент-СБАС (точки 5 и 6) совпадают со значениями для блок-СБАС при соответствующих температурах. Зависимости для стат-СБАС аналогичны блок-СБАС, но численные значения растворимости ПС в нем немного меньше (кривые 3 и 4 соответственно). Подобные различия мы связываем с разными значениями ММ сополимеров.

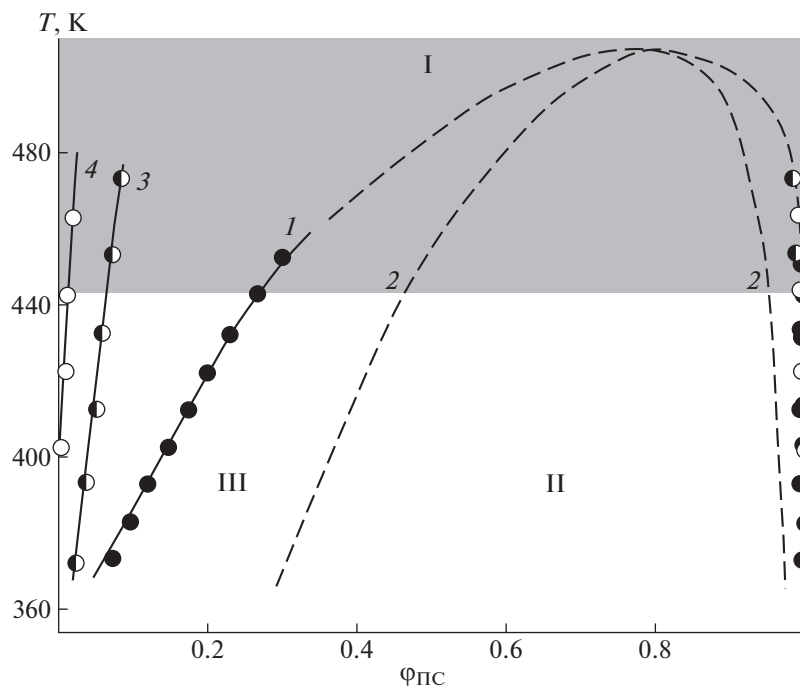


Рис. 5. Диаграмма фазового состояния блок-СБАС-7 с ПС-4 (1), ПС-5 (3) и ПС-6 (4), а также расчетные данные по спинодали для блок-СБАС-7 с ПС-4 (2). I – область истинных растворов, II – область гетерогенного состояния, III – область метастабильных состояний. Серым отмечена область термической нестабильности СБАС [3, 11].

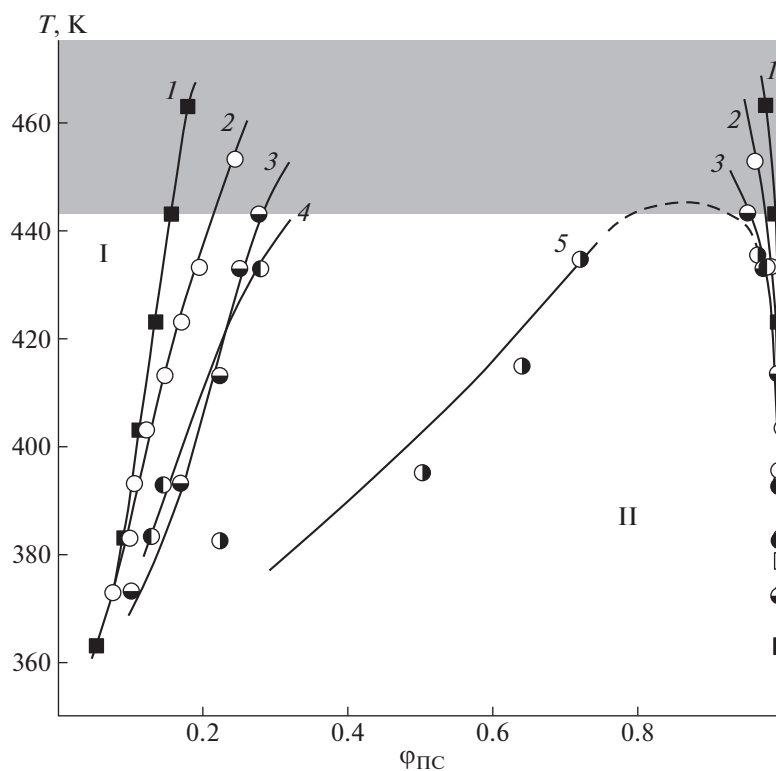


Рис. 6. Диаграмма фазового состояния ПС-4 с ПБА (1), блок-СБАС-7 (2), градиент-СБАС-18 (3), блок-СБАС-17 (4) и блок-СБАС-46 (5). I – область истинных растворов, II – область гетерогенного состояния. Серым отмечена область термической нестабильности СБАС [3, 11].

Термодинамический анализ полученных экспериментальных данных по фазовым равновеси-

ям проводили с использованием теории полимерных растворов Флори–Хаггинса [5, 6]. Напом-

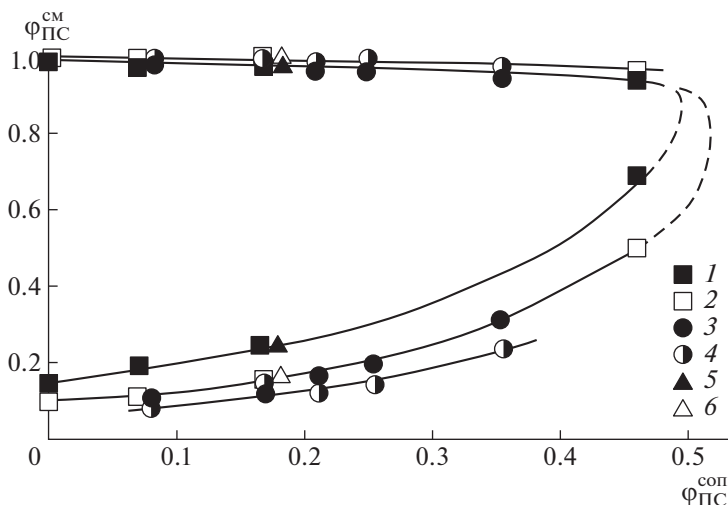


Рис. 7. Растворимость ПС-4 в блок-СБАС (1, 2), стат-СБАС [2] (3, 4) и градиент-СБАС (5, 6). $T = 393$ (1, 3, 5) и 433 К (2, 4, 6).

ним, что условием сосуществования фаз является равенство химических потенциалов компонентов ($\Delta\mu_i$) в них:

$$\Delta\mu_i' = \Delta\mu_i'' \quad (1)$$

Здесь $\Delta\mu_i'$, $\Delta\mu_i''$ — химические потенциалы i -го компонента в первой и второй фазе соответственно.

Выражения для химических потенциалов компонентов при аморфном расслоении системы имеют следующий вид [12]:

$$\Delta\mu_1 = RT \left[\frac{\ln(\phi_1)}{r_1} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \phi_2 + \chi_{12} \phi_2^2 \right] \quad (2)$$

$$\Delta\mu_2 = RT \left[\frac{\ln(\phi_2)}{r_2} + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1 + \chi_{21} \phi_1^2 \right] \quad (3)$$

Здесь ϕ_1 и ϕ_2 — объемные доли первого (ПС) и второго (СБАС) компонентов соответственно, r_1 и r_2 — степень полимеризации гомополимера и сополимеров, выраженная в единицах сравнительного объема (при расчете для сополимеров использовали средневесовую молекулярную массу), χ — парный параметр взаимодействия.

Тогда применительно к аморфному расслоению можно записать

$$\begin{aligned} \frac{\ln(\phi_1')}{r_1} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \phi_2' + \chi_{12} (\phi_2')^2 = \\ = \frac{\ln(\phi_1'')}{r_1} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \phi_2'' + \chi_{12} (\phi_2'')^2 \end{aligned} \quad (4)$$

и

$$\begin{aligned} \frac{\ln(\phi_2')}{r_2} + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1' + \chi_{21} (\phi_1')^2 = \\ = \frac{\ln(\phi_2'')}{r_2} + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \phi_1'' + \chi_{21} (\phi_1'')^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Совместное решение этих уравнений к расчетным выражениям:

$$\chi_{12} = \frac{\ln(\phi_1'') - \ln(\phi_1')}{r_1((\phi_2')^2 - (\phi_2'')^2)} - \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{\phi_2' + \phi_2''} \quad (6)$$

$$\chi_{21} = \frac{\ln(\phi_2'') - \ln(\phi_2')}{r_2((\phi_1')^2 - (\phi_1'')^2)} - \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \frac{1}{\phi_1' + \phi_1''} \quad (7)$$

А в предположении о концентрационной независимости:

$$\chi = \frac{\frac{\ln(\phi_1''/\phi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\phi_2''/\phi_2')}{r_2}}{2(\phi_2' - \phi_2'')} \quad (8)$$

Представленные выше соотношения были использованы при анализе диаграмм фазового состояния аморфного равновесия. Результаты определения парных параметров взаимодействия χ_{12} и χ_{21} для систем ПС–блок-СБАС, ПС–стат-СБАС и ПС–градиент-СБАС показали, что они количественно близки друг другу, что свидетельствует об отсутствии в системах их концентрационной зависимости. В связи с этим на рис. 8 и 9 представлены данные согласно уравнению (8). Там же на вставке приведены зависимости для $\chi_{кр}$, рассчитанного в рамках подхода Флори–Хаггинса [5]. Видно, что значения χ лежат в узком диапазоне от 0.01 до 0.05, а все температурные зависимости $\chi - 1/T$ носят линейный характер. Обращает на себя внимание тот факт, что все зависимости $\chi - 1/T$ характеризуются близкими значениями тангенса угла наклона. В рамках усовершенствований теории Флори–Хаггинса [5, 6] тангенс угла наклона этой зависимости связан с энтальпийной составляющей парного параметра взаимодействия χ_H , т.е. пропорционален энергии взаимодействия сегментов смешиваемых по-

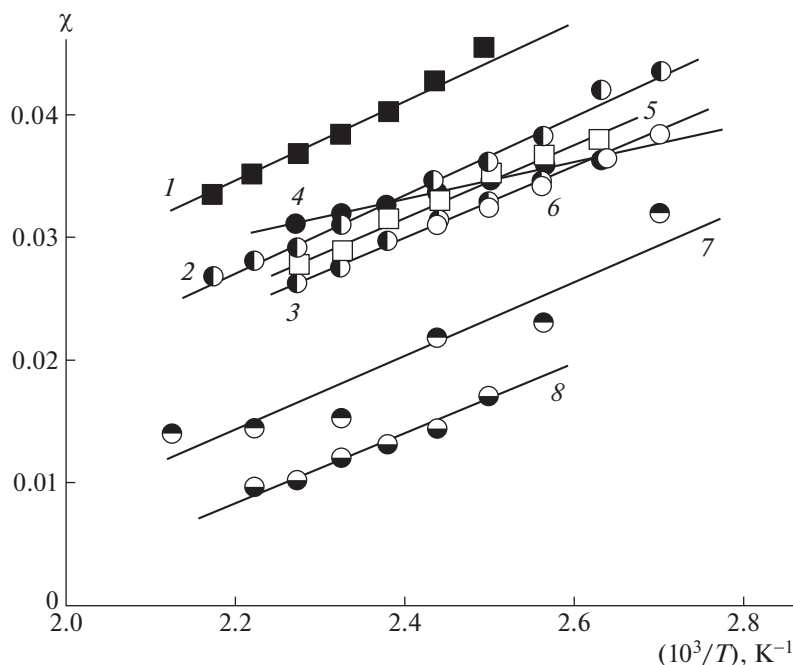


Рис. 8. Температурная зависимость парного параметра взаимодействия: ПС-4 с ПБА (1), блок-СБАС-7 (2), блок-СБАС-17 (3), блок-СБАС-46 (4), градиент-СБАС-18 (5), стат-СБАС-17 (6); ПС-5 с блок-СБАС-17 (7) и ПС-6 с блок-СБАС-17 (8).

лимеров. С увеличением молекулярной массы олигомерного компонента χ закономерно уменьшается, асимптотически приближаясь к некоторому предельному значению $\chi \cong 0.02$, которое характеризует взаимодействие двух высокомолекулярных СБАС и ПС. Свободный член зависимости $\chi - 1/T$ характеризует энтропийную составляющую χ_s . Температурные зависимости χ и их экстраполяция к $\chi_{кр}$ были использованы нами для расчетов ВКТС и куполов бинодальных кривых.

Таким образом, постоянство температурного коэффициента энтальпийной составляющей, которая изменяется в ограниченном интервале $6.8 \pm \pm 2.0$, подтверждает предположение о независимости межсегментальной энергии взаимодействия от молекулярной массы.

Влияние молекулярной массы ПС на положение пограничных кривых можно проследить на примере блок-СБАС-17 (рис. 8, кривые 2, 7, 8). При переходе от ПС-4 (кривая 2) к ПС-5 (кривая 7) и ПС-6 (кривая 8) численные значения χ уменьшаются, но угол наклона не изменяется. Это свидетельствует о том, что молекулярная масса ПС влияет только на энтропийную составляющую парного параметра взаимодействия.

Наиболее явно влияние структуры сополимеров на термодинамику смешения видно на рис. 9, где представлены зависимости парного параметра взаимодействия от состава сополимеров различной природы. Для всех систем независимо от архитектуры макромолекул наблюдается единая тенденция в изменении χ и $\chi_{кр}$ с составом сополи-

меров, демонстрирующая постепенное снижение парного параметра взаимодействия при увеличении содержания в цепи сополимеров звеньев по-

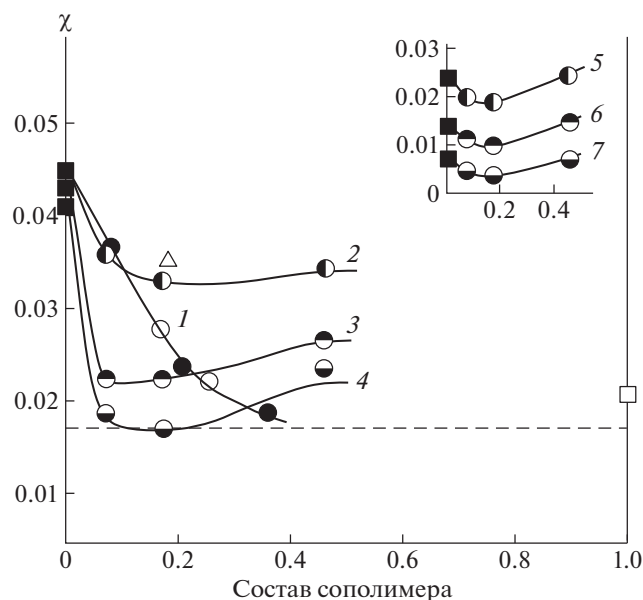


Рис. 9. Зависимость парного параметра взаимодействия от состава сополимера при 400 К в системе стат-СБАС-ПС-4 [2] (1) и блок-СБАС с ПС-4 (2), ПС-5 (3) и ПС-6 (4). Светлый треугольник – градиент-СБАС с ПС-4, темные квадраты – ПБА с ПС-4, ПС-5 и ПС-6; светлый квадрат – ПС-ПС. Штриховая линия – предельное значение парного параметра взаимодействия для системы ПС-СБАС. На вставке показана зависимость $\chi_{кр}$ от состава для блок-СБАС с ПС-4 (5), ПС-5 (6) и ПС-6 (7).

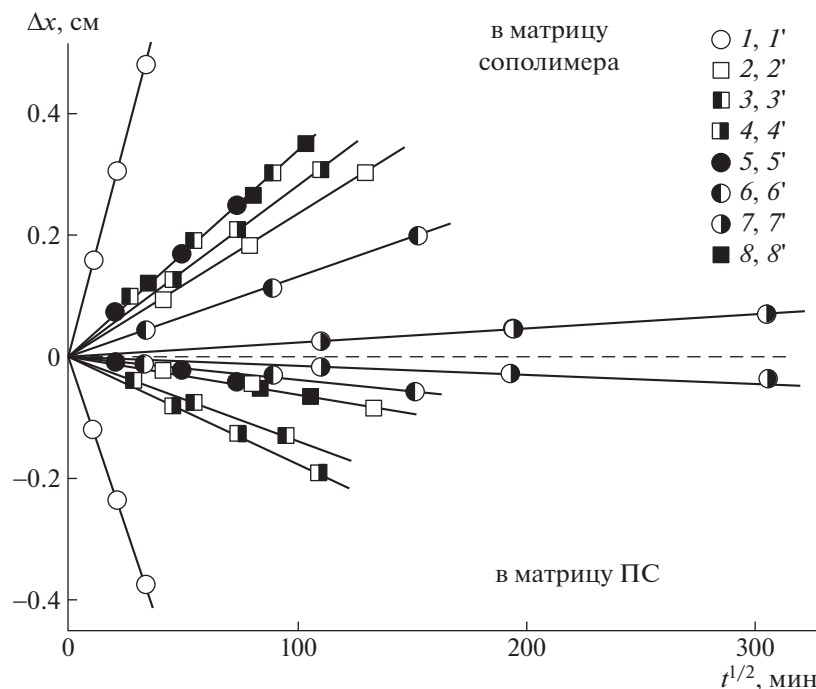


Рис. 10. Кинетика движения диффузионных фронтов при 393 К в системах блок-СБАС-7–ПС-2 (1, 1'), блок-СБАС-7–ПС-4 (2, 2'), блок-СБАС-17–ПС-4 (3, 3'), блок-СБАС-46–ПС-4 (4, 4'), блок-СБАС-7–ПС-5 (5, 5'), блок-СБАС-17–ПС-5 (6, 6'), блок-СБАС-46–ПС-5 (7, 7'), а также *градиент*-СБАС-18–ПС-4 (8, 8'). 1–8 – кинетика движения в матрицу сополимера, а 1'–8' – в матрицу ПС.

листирола и асимптотическое приближение к предельному значению $\chi = 0.02$, характерному для системы олиго-ПС–высокомолекулярный ПС. Кажущийся экстремальный характер зависимостей 2–4 на рис. 9 мы связываем с существенно меньшим значением молекулярной массы блок-СБАС-46 по сравнению с другими блок-СБАС. Подтверждением подобной гипотезы являются расчетные зависимости для $\chi_{кр}$ (рис. 9, кривые 6–8), влияние на которые оказывает исключительно ММ компонентов. Соответственно, следует ожидать, что высокомолекулярный блок-СБАС с содержанием стирола порядка 50% должен иметь более низкие значения χ , сопоставимые с предельным.

Диффузия ПС в сополимерах

На рис. 10 представлена кинетика движения диффузионных фронтов макромолекул ПС в матрицу блок-СБАС и *градиент*-СБАС (кривые 1–8) и макромолекул сополимеров в матрицу ПС (кривые 1'–8'). Линейный характер зависимостей в координатах $X - t^{1/2}$ (X – глубина проникновения диффундирующего компонента, t – время наблюдения) указывает на диффузионный механизм самопроизвольного смешения компонентов в области растворов I диаграмм фазового состояния. Предельные парциальные коэффициенты диффузии ПС и сополимеров рассчитывали методом Матано–Больцмана (табл. 2) и по углу наклона прямых, используя как простую формулу

Таблица 2. Коэффициенты диффузии D и самодиффузии D^* полистирола в сополимерах

Диффузионная среда $\Phi_{\text{соп}} = 0.98$	$M_n \times 10^{-3}$		$\lg D$ [см ² /с]	$\lg D^*$ [см ² /с]
	сополимер	полистирол		
блок-СБАС-7	64	4.1	–7.6	–7.7
блок-СБАС-17	67	4.1	–7.9	–8.0
блок-СБАС-46	25	4.1	–8.0	–8.0
<i>градиент</i> -СБАС-18	47	4.1	–7.9	–8.0
блок-СБАС-7	64	9	–8.1	–8.2
блок-СБАС-17	67	9	–8.8	–8.9
блок-СБАС-46	25	9	–10.2	–10.2

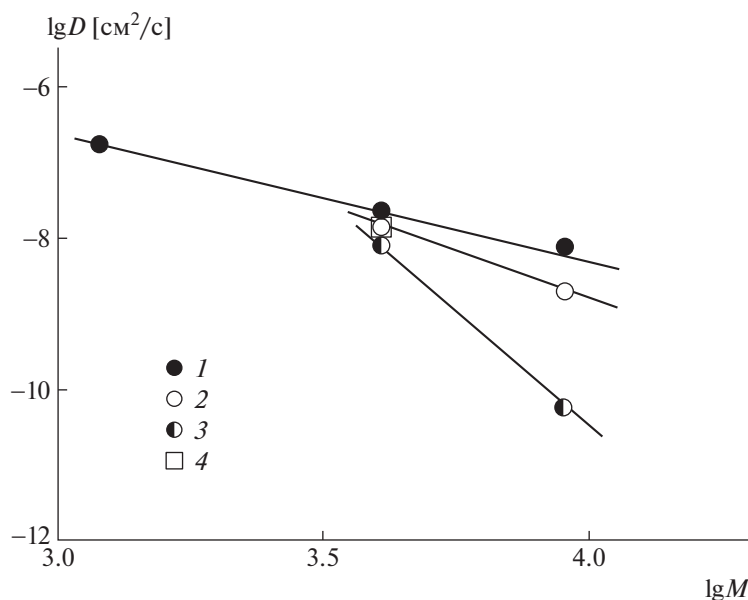


Рис. 11. Зависимость коэффициента диффузии от молекулярной массы ПС при 393 К в фазе сополимеров при диффузии ПС-4 в матрицу *блок*-СБАС-7 (1), *блок*-СБАС-17 (2), *блок*-СБАС-46 (3), *градиент*-СБАС-18 (4).

для характеристики квадрата среднего смещения фронта $D = \chi^2/2t$, так и метод Матано–Больцмана [13, 14]. Парциальные коэффициенты самодиффузии полистирола D_{12}^* в блок- и градиентных сополимерах и сополимеров D_{21}^* в матрице ПС рассчитывали по уравнению

$$D_V = D^* \left[1 - \left(1 - \frac{M_2}{M_1} \right) \phi_1 - 2\chi\phi_1\phi_2 \right] \quad (9)$$

Здесь D_V – коэффициент взаимодиффузии; D^* – парциальный коэффициент самодиффузии; ϕ_1 – состав раствора, соответствующий положению фигуративной точки на фронте профиля распределения концентрации; $\frac{M_2}{M_1}$ – геометрический параметр, равный отношению мольных объемов полимеров; χ – парный параметр взаимодействия компонентов (согласно рис. 8). Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Зависимости коэффициентов диффузии ПС в сополимеры и сополимеров в расплав ПС от молекулярной массы ПС представлены на рис. 11. Видно, что для *блок*-СБАС-7 и *блок*-СБАС-17 показатель степени зависимости $D = kM^{-b}$ приблизительно равен двум, а для *блок*-СБАС-46 существенно выше. Мы связываем это с вкладом термодинамической неидеальности в коэффициент диффузии.

Анализ температурной зависимости коэффициентов диффузии позволил рассчитать энергии активации диффузии, численные значения которых представлены в табл. 3.

На рис. 12 показаны зависимости коэффициентов взаимодиффузии ПС в матрицу сополимера и сополимеров в матрицу ПС от состава сополимеров. Для сравнения на том же рисунке представлена информация о трансляционных коэффициентах диффузии в статистических сополимерах (кривая 1).

Таблица 3. Энергии активации диффузии в системах ПС–акриловые сополимеры

Диффузانت	Диффузионная среда	E_a , кДж/моль
ПС-4	ПБА	29.7
ПС-4	<i>стат</i> -СБАС-17	32.6
ПС-4	<i>градиент</i> -СБАС-18	30.1
ПС-4	<i>блок</i> -СБАС-7	20.5
ПС-4	<i>блок</i> -СБАС-17	42.4
ПС-4	<i>блок</i> -СБАС-46	69.3
ПС-5	<i>блок</i> -СБАС-7	24.0
ПС-5	<i>блок</i> -СБАС-17	33.6
ПС-5	<i>блок</i> -СБАС-46	58.3
ПБА	ПС-4	44.2
<i>стат</i> -СБАС-17	ПС-4	48.5
<i>градиент</i> -СБАС-18	ПС-4	40.7
<i>блок</i> -СБАС-7	ПС-4	29.7
<i>блок</i> -СБАС-17	ПС-4	56.5
<i>блок</i> -СБАС-46	ПС-4	70.7
<i>блок</i> -СБАС-7	ПС-5	41.1
<i>блок</i> -СБАС-17	ПС-5	37.8
<i>блок</i> -СБАС-46	ПС-5	69.3

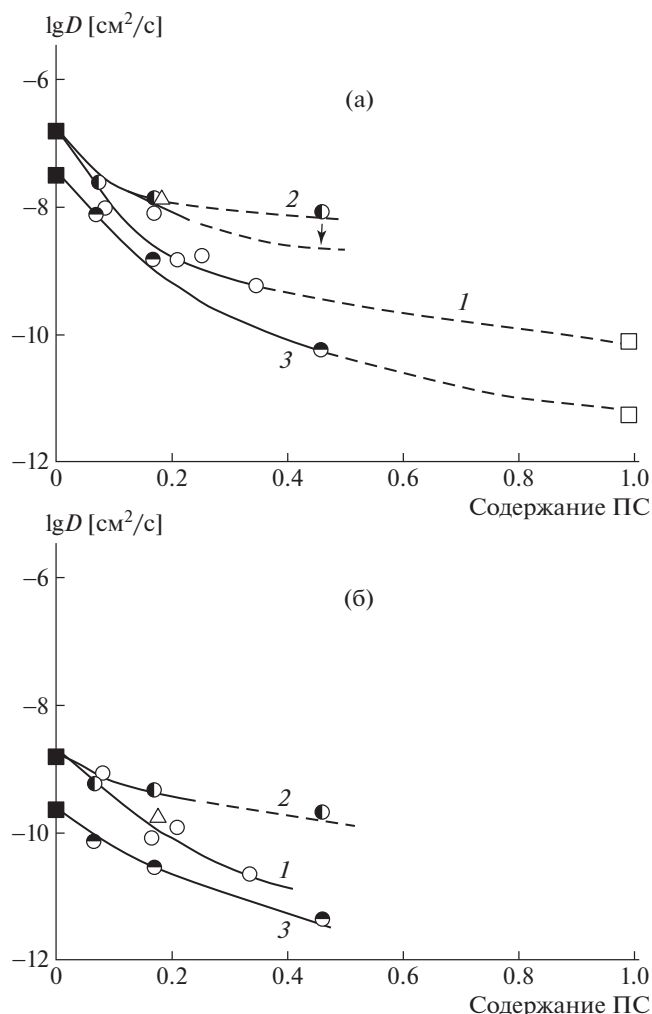


Рис. 12. Зависимость коэффициента диффузии от состава сополимера при 393 К в фазе сополимеров (а) при диффузии ПС-4 в матрицу *стат*-СБАС (1) [2] и в *блок*-СБАС (2), а также ПС-5 в матрицу *блок*-СБАС (3) и в фазе ПС (б) при диффузии *стат*-СБАС (1) и *блок*-СБАС (2) в матрицу ПС-4, а также *блок*-СБАС в матрицу ПС-5 (3). Светлый треугольник — данные для *градиент*-СБАС, темный квадрат — ПБА, светлый квадрат — ПС.

Для всех систем наблюдается единая тенденция — снижение трансляционной подвижности макромолекул ПС в матрице сополимера разной архитектуры по мере увеличения содержания в составе цепи звеньев ПС. Специфика каждой системы проявляется в интенсивности падения скорости трансляционного движения макромолекул ПС в сополимерах. Так при изменении состава *блок*-СБАС и *градиент*-СБАС на 20% коэффициент самодиффузии ПС изменяется на порядок для систем с ПС-4 и на два порядка для ПС-5. При этом коэффициент самодиффузии сополимеров в ПС изменяется на полпорядка для ПС-4 и на полтора порядка для систем с ПС-5. Аналогичный эффект наблюдали и в случае *стат*-СБАС. Исключение составляет *блок*-СБАС-46, молекулярная масса которого в два раза меньше молекулярной массы остальных сополимеров.

Известно, что в бинарных системах наибольший интерес представляет две предельные области составов $\phi_1 \rightarrow 0$ и $\phi_1 \rightarrow 1$, в которых различна природа диффузанта и диффузионной среды. Очевидно, что в первом случае ($\phi_1 \rightarrow 0$) речь идет о трансляционной подвижности гомополимеров в среде блок- и градиентных сополимеров; во втором ($\phi_1 \rightarrow 1$) о трансляционной подвижности сополимеров в матрице ПС. В рамках рептационной модели [15] такое изменение природы диффузионной среды и диффузанта означает, что мы в первом случае получаем информацию о преимущественном влиянии макромолекул сополимеров, образующих стенку трубки, на трансляционную подвижность ПС, во втором — информацию о влиянии на коэффициенты диффузии структуры макромолекул сополимеров, движущихся вдоль трубки, образованной макромолекулами ПС. Схема движения макромолекул, иллюстрирующая приведенные выше рассуждения, представлена на рис. 13. Очевидно было ожидать различие в численных значениях коэффициентов трения макромолекул (или цепей), характеризу-

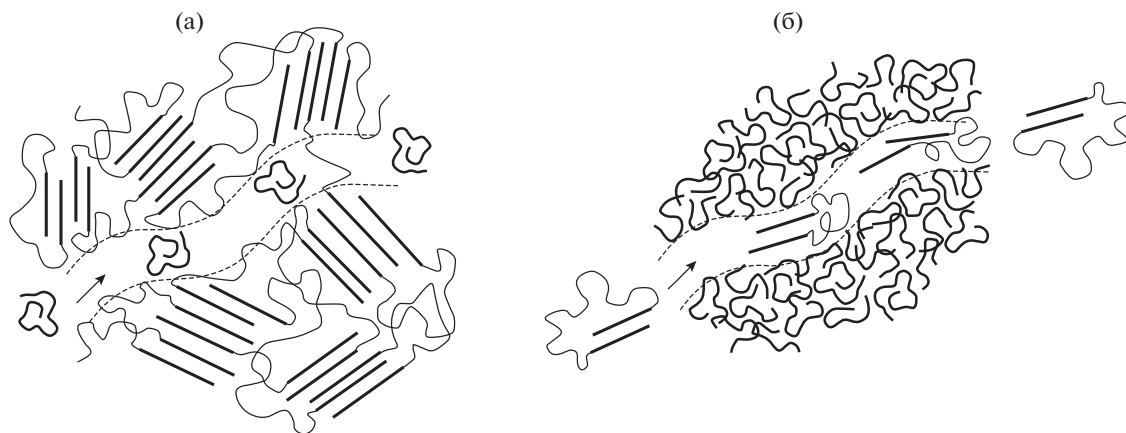


Рис. 13. Схема движения макромолекул в трубке, образованной в матрице блок-СБАС (а) и ПС (б). Полуужирные прямые линии — блок-ПС, тонкие — блок-ПБА.

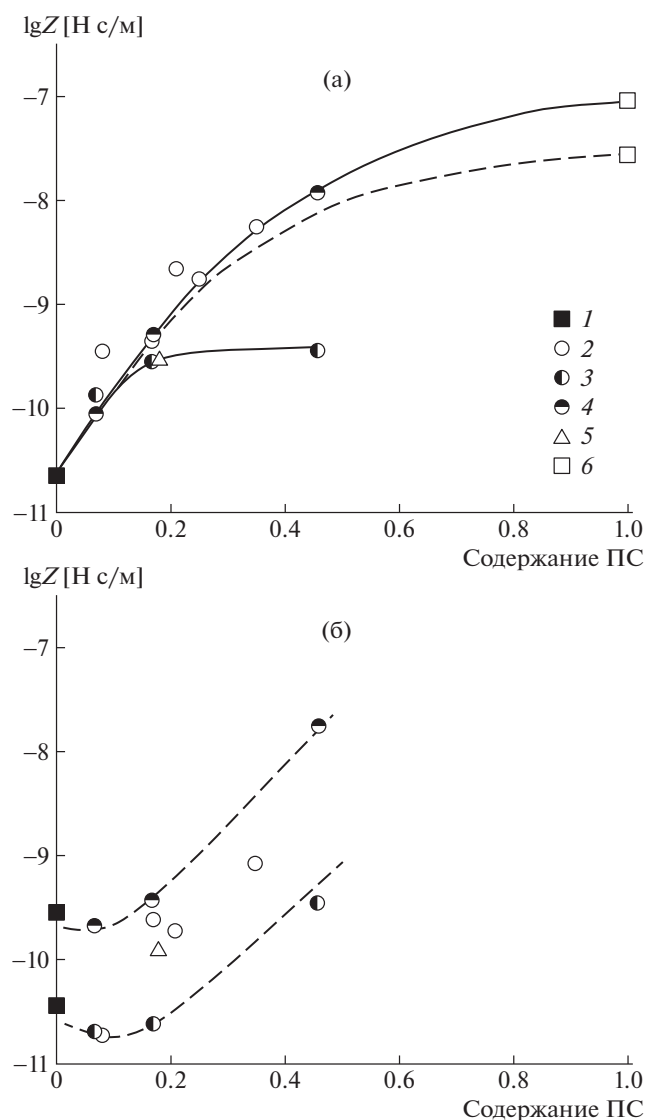


Рис. 14. Зависимости коэффициента трения от состава сополимера при 393 К в фазе сополимеров (а) при диффузии ПС-4 в матрицу ПБА (1), стат-СБАС (2), блок-СБАС (3), градиент-СБАС (5), ПС (6), а также ПС-5 в матрицу блок-СБАС (4) и в фазе ПС (б) при диффузии ПБА (1), стат-СБАС (2), блок-СБАС (3), градиент-СБАС (5) в матрицу ПС-4, а также блок-СБАС в матрицу ПС-5 (4).

ющих их движение в трубке зацеплений. Примем, следуя за работой [15], что трансляционное движение макромолекул описывается моделью репаций, в рамках которой парциальный коэффициент самодиффузии может быть представлен уравнением вида

$$D = \frac{kT}{Z} \frac{N_e}{N_i^2}, \quad (10)$$

в котором D — коэффициент самодиффузии; Z — коэффициент трения цепи в расчете на одно звено, характеризующее ее движение в трубке зацеп-

лений; N_e — число звеньев в цепи между зацеплениями (принимается равным 100).

В нашем случае коэффициент самодиффузии гомополимера ПС в сополимере и сополимера в ПС зависят от локального состава среды:

$$D_{\text{ПС}} = \frac{kT}{Z_{\text{ПС}}} \frac{N_e}{N_{\text{ПС}}^2} \quad (11)$$

$$D_{\text{соп}} = \frac{kT}{Z_{\text{соп}}} \frac{N_e}{N_{\text{соп}}^2} \quad (12)$$

Здесь

$$Z_{\text{ПС}} = z_{\text{ПС-ПС}}\rho_1 + z_{\text{ПС-ПБА}}(1 - \rho_1) \quad (13)$$

$$Z_{\text{соп}} = [z_{\text{ПС-ПС}}\rho_1 + z_{\text{ПС-ПБА}}(1 - \rho_1)] \frac{n_1}{N_{\text{ПС}}} + [z_{\text{ПБА-ПС}}\rho_1 + z_{\text{ПБА-ПБА}}(1 - \rho_1)] \frac{N_{\text{ПС}} - n_1}{N_{\text{ПС}}}, \quad (14)$$

где ρ_1 — мольная доля звеньев компонента (в данном случае ПС), z — коэффициент трения в расчете на мономерное звено.

Расчеты коэффициентов трения цепей для случая трансляционного движения ПС в сополимерах и сополимеров в ПС приведены на рис. 14. Видно, что, во-первых, коэффициенты трения цепей в пределах погрешности измерений практически одинаково зависят от состава сополимера для различной архитектуры. Некоторый разброс значений связан с близостью фронтальных концентраций к биномальным кривым, т.е. вкладом термодинамической неидеальности в величину коэффициентов диффузии. Во-вторых, правило аддитивности в расчетах средних коэффициентов трения (уравнения (11)–(12)) справедливо лишь в узком диапазоне содержания стирола в сополимере (до 30–40%). В общем случае при изменении состава от нуля до единицы изменение коэффициента трения описывается полиномом третьей степени. Таким образом, можно утверждать, что принципиальное значение для расчетов коэффициентов трансляционной подвижности целесообразно использовать локальные коэффициенты трения, характеризующие архитектуру как диффузанта, так и диффузионной среды.

В заключение отметим, что аналогичный вывод о вкладе в коэффициент диффузии позволяет сделать и полученная нами информация о $D_0 = kT/Z$. Это выражение имеет смысл коэффициента самодиффузии для системы разорванных звеньев, в которой мономерные звенья не связаны в цепи (рис. 15).

Таким образом, проведено комплексное исследование процессов диффузии и растворимости полистиролов различных молекулярных масс в блок- и градиентных сополимерах *n*-бутилакри-

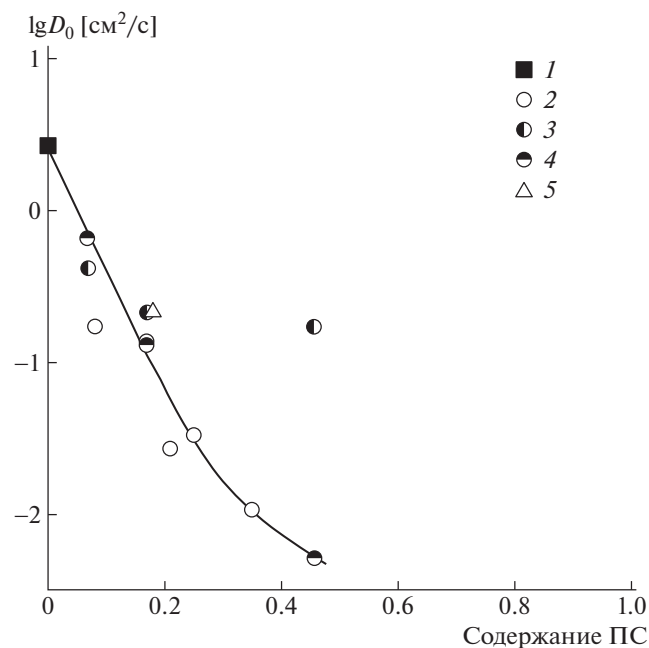


Рис. 15. Зависимость рептационной константы D_0 от состава сополимера при 393 К в фазе сополимеров при диффузии ПС-4 в матрицу ПБА (1), стат-СБАС (2), блок-СБАС (3), градиент-СБАС (5), а также ПС-5 в матрицу блок-СБАС (4).

ла и стирола различного состава и проведен сравнительный анализ с данными по ПБА и статистическими сополимерами. Построены фазовые диаграммы, которые характеризуются ВКТС. Получены данные о взаимодиффузии полистирола в сополимер и сополимера в полистирол. Рассчитаны коэффициенты трения макромолекул и коэффициенты диффузии мономерных звеньев. Показано, что влияние структуры сополимера мало по сравнению с влиянием молекулярной массы диффузанта.

Авторы выражают благодарность Е.В. Черниковой (МГУ им. М.В. Ломоносова) за предоставленные образцы сополимеров.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования ИФХЭ РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (регистрационный номер темы АААА-А19-119011790097-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A. // Polymer Science A. 2015. V. 57. № 4. P. 445.
2. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Shcherbina A.A., Chernikova E.V. // Polymer Science A. 2019. V. 61. № 2. P. 175.
3. Никулова У.В., Чалых А.Е. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей под ред. А.А. Щербиной. М.: ИФХЭ РАН, 2017. С. 177.
4. Chalykh A.E., Nikulova U.V., Gerasimov V.K., Khasbiulin R.R. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 2.
5. Полимерные смеси / Пер. с англ. под ред. Ю.К. Годовского, А.П. Коробко. М.: Мир, 1981.
6. Полимерные смеси / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009.
7. 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.
8. Вишневецкий Д.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 2015.
9. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
10. 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.
11. Chernikova E.V., Plutalova A.V., Garina E.S., Vishnevetsky D.V. // Polym. Chem. 2016. V. 7. № 21. P. 3622.
12. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
13. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
14. Бекман И.Н. Математика диффузии: учебное пособие. М.: Онтотринт, 2016.
15. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Кудрявцев Я.В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров: теория и эксперимент. Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева РАН. М.: Наука, 2008.