

УДК 541.64:539.199

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ И СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ В СОВМЕСТИМЫХ СМЕСЯХ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИ- α -МЕТИЛСТИРОЛОМ¹

© 1997 г. В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, В. А. Рыжов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук

194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 10.03.96 г.

Принята в печать 03.02.97 г.

Методами ДСК и ИК-спектроскопии в средней и далекой области ($25\text{--}1700\text{ см}^{-1}$) исследованы структурное состояние и сегментальная динамика в аморфных совместимых смесях ПС с поли- α -метилстиролом. Обнаружены значительная неаддитивность спектра смеси и ряд особенностей сегментальной динамики, в частности две резко пониженные температуры стеклования в однофазных смесях и двух-трехкратное снижение активационных параметров сегментального движения. Обнаруженные эффекты интерпретируются и могут быть предсказаны на основе концепции общей сегментальной природы α - и β -релаксаций в гибкоцепных полимерах.

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики стеклования в многокомпонентных полимерных системах часто существенно неаддитивны относительно характеристик соответствующих переходов в чистых полимерах. Так, в аморфных блок- и привитых сополимерах наблюдали резко смещенные и уширенные по температуре интервалы стеклования, множественные температуры стеклования T_c , независимость T_c от состава, обратную обычной зависимость T_c от ММ и т.д. [1–6].

В совместимых смесях аморфных полимеров смешение компонентов на сегментальном уровне было подтверждено, например, методами ЯМР [7, 8] и флуоресценции [9]. При этом наблюдали гетерогенность сегментальной динамики в однофазных смесях [7, 10, 11], а также широкие интервалы стеклования, асимметрию дисперсии параметров сегментальной релаксации и др. [12–14]. Для объяснения последних было предложено несколько моделей [14–16], однако общее физическое понимание причин аномалий остается неполным.

Цель настоящей работы – исследование серии смесей ПС с поли- α -метилстиролом (ПМС), анализ аномалий их сегментальной динамики и поиск общих причин такого поведения. Базисом при этом служила концепция общей сегментальной природы основных (α -, β -, η -) переходов в гибко-

цепных полимерах [6, 17–23]. Как было показано, сегмент цепи, определяющий ее конформационную подвижность, остается практически неизменным в широкой области температур $T \geq T_\beta$. Сегментальная динамика при $T \leq T_c$ контролируется кинетически независимыми (акты β -релаксации), межмолекулярно кооперированными (α -релаксация) или малокооперированными движениями соседних сегментов (“промежуточные релаксации” при температурах T_i , где $T_\beta < T_i < T_c$). “Элементарный акт” сегментального движения лучше всего соответствовал модели, признанной в настоящее время для описания *транс*–*гош*-переходов в цепях [24, 25]. При этом экспериментально были найдены простые соотношения между характеристиками основных переходов в гибкоцепных полимерах и их молекулярными параметрами [6, 22]. Для анализа результатов данной работы важно, что для различных полимеров при низких частотах $v = (10^2\text{--}1)\Gamma_0 Z = Q_\alpha/Q_\beta \approx V_\alpha/V_\beta \approx 4 \pm 1$ и $V_\beta \approx V_s$, где Q_α и Q_β – энергии активации, V_α и V_β – активационные объемы α - и β -релаксаций, V_s – объем сегмента Куна, а Z – средняя степень межмолекулярной кооперативности движения сегментов в α -переходе, соответствует теоретическим ожиданиям [26–30].

Концепция была успешно использована для объяснения и прогнозирования особенностей стеклования в блок- [3, 4, 6] и привитых сополимерах [5, 6], а также в различных пластифицированных системах [6, 31, 32]. Наблюдавшиеся релаксационные “аномалии” и эффективность пластификации

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09322а).

оказались при этом следствием частичного или полного нарушения межмолекулярной кооперативности движения соседних сегментов.

В настоящей работе указанный подход был подвергнут экспериментальной проверке применительно к совместимым смесям ПС–ПМС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфные смеси ПС–ПМС получали ранее как в фазово разделенном, так и в однородом состоянии [33, 34]; молекулярное смешение достигали выбором растворителя – толуола, использованием полимеров с $\bar{M}_w \leq 10^5$ и отсутствием высокотемпературных воздействий на смесь. В данной работе использовали атактические ПС и ПМС с $\bar{M}_w = 10^5$ и $\bar{M}_n = 2 \times 10^5$ соответственно с полидисперсностью $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.0$ (оценивавшейся методом ГПХ из раствора в МЭК при 20°C). Образцы смесей разного состава (таблица) отливали из растворов в толуоле в виде пленок толщиной ~0.1 мм на стеклянной пластине с выдержкой в течение недели при 20°C. Для удаления следов растворителя пленки нагревали в калориметре до 400–420 К, т.е. в условиях, при которых, судя по кривым ДСК, микрофазовое разделение еще отсутствовало (прогревание до 500 К приводит к разделению фаз в смесях ПС–ПМС с появлением двух $T_c \approx 370$ и 450 К, соответствующих переходам в чистых полимерах [34]). Критерием полного удаления толуола и стабильного состояния образца являлась воспроизводимость кривых ДСК. В смеси состава 50 : 50 фазовое разделение не удалось предотвратить: оно происходило уже на стадии приготовления пленки.

ИК-спектры регистрировали с помощью приборов "Perkin-Elmer" (модель 577) (в области 400–1700 cm^{-1}) и FIS-21 "Hitachi" (в области 25–450 cm^{-1}) при спектральной ширине щели $\Delta\nu_{\text{щ}} = 1\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$ и соблюдении условий $v\tau \leq 0.25\Delta\nu_{\text{щ}}$ и $\Delta\nu_{\text{щ}} < 0.2\Delta\nu_{1/2}$, где v – скорость записи, τ – постоянная времени и $\Delta\nu_{1/2}$ – полуширина полосы поглощения. Точность оценки v равнялась $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, а коэффициента поглощения 5%. Для прецизионной оценки особенностей спектра смеси по сравнению со спектрами чистых компонентов производили его сравнение с аддитивным спектром, полученным путем сложения спектров чистых ПС и ПМС.

Кривые ДСК измеряли на калориметре DSC-2 "Perkin-Elmer" в диапазоне 300–470 К. Температурную шкалу калибровали по температурам плавления воды (373.1 К), циклогексана (279.6 К) и индия (429.8 К), а шкалу теплоемкостей – по теплоемкости сапфира. Измерения выполняли в

атмосфере азота при нагревании или охлаждении со скоростью 5, 10, 20 или 40 град/мин.

Для анализа сегментальной динамики определяли температуры T_c , измеренные на полувысоте, ступенек теплоемкости ΔC_p , а также температуры начала T_c' и завершения T_c'' интервала стеклования (рис. 1); абсолютные значения теплоемкости C_p и скачка ΔC_p при T_c ; энергию активации Q в переходах стеклования смесей и температурные зависимости $Q(T)$ в диапазоне, охватывающем обласи β -релаксации, промежуточные релаксации и α -переход для чистых ПС и ПМС; величины объема $V_{\text{кооп}}$ полимера, участвующего в акте кооперативной перегруппировки – сегментального движения в интервале стеклования, и степень Z межмолекулярной кооперативности движения сегментов при T_c .

Как показано ранее [18–20], β -переход и промежуточные релаксации при $T < T_c$ могут быть охарактеризованы при нагревании различно отожженных образцов полимера. Эндотермические пики на кривых ДСК (например, с максимумами T_i' , T_i'' , T_i''' на рис. 1а) отвечают в этих случаях размораживанию мод сегментального движения с разной степенью кооперативности, превалирующих при данных температурах. Энергии активации Q_β , Q_i' , Q_i'' , $Q_i''' \dots Q_\alpha$ вычисляли как

$$Q = -Rd\ln v/d(1/T) \quad (1)$$

В общем случае (широком диапазоне частот) степень кооперативности движения сегментов и соответственно величина Q вблизи T_c переменны, однако в наших опытах при $v \approx 10^{-2}\text{--}10^{-1}$ Гц зависимости $\ln v - T_c^{-1}$ были линейными. Точность оценки $Q \pm 10\%$, а полученные значения Q_β и Q_α удовлетворительно совпадали с найденными из данных динамической механической релаксации.

На рис. 1 приводятся как кривые ДСК для образцов ПС, отожженных в разных условиях, так и полученная на этой основе зависимость $Q(T)$ во всем температурном интервале – от T_β до T_c'' . Заштрихованная полоса отвечает соотношению между Q и T для некооперативной релаксации, т.е. уравнению Аррениуса для частоты перескоков кинетических единиц

$$v \approx 10^{13} \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

Отклонение кривой $Q(T)$ от заштрихованной области указывает на возрастающую с температурой кооперативность сегментального движения с максимальным значением $Z \approx 4 \pm 1$ при T_c . Подобные зависимости $Q(T)$ были получены ранее и для других стеклообразных полимеров с помощью

Характеристики переходов стеклования в ПС-ПМС смесях

ПС	ПМС	Состав смеси, мас. %	$\rho, \text{г/см}^3$	$T_c, \text{К}$		$Q_a, \text{кДж/моль}$	$\delta T, \text{К}$	$C_p(T < T_c)$	$C_p(T > T_c)$	$\Delta C_p^*, \text{Дж/г К}$	$\Delta C_p^{-1}, \text{г К/Дж}$	$V_{\text{кооп}}, \text{нм}^3$	$V_s, \text{нм}^3$	$z = \frac{V_{\text{кооп}}}{V_s}$
				нагревание	охлаждение			20 град/мин	5 град/мин					
100	-	1.05	375	368	400 ± 40	7.5	1.47	1.76	0.29	0.112	3.77	1.3	2.9	
85	15	1.045	344	331	147	10.0	1.50	1.76	0.30	0.113	1.75	1.3	1.3	
75	25	1.042	352	343	180	10.0	1.48	1.71	0.31	0.122	2.0	1.3	1.5	
65	35	1.04	333	412	410	210	9.5	1.92	2.03	0.354	0.112	2.8	1.55	1.8
50	50	1.035	367	356	325	129	11.0	1.52	1.73	0.32	0.122	1.51	1.3	1.1
35	65	1.03	395	390	170	10.0	1.80	1.92	0.34	0.098	2.0	1.55	1.3	
25	75	1.027	338	446	444	400	4.0	1.90	1.26	0.29	0.157	3.3	1.3	2.5
15	85	1.024	397	417	349	190	10.0	1.60	1.78	0.13	0.043	2.1	1.55	1.4
-	100	1.02	448	442	420 ± 40	(Q_a)								

Примечание. Значение ΔC_p^* дается в расчете на 1 г соответствующего компонента смеси. Сегмент Куна в ПС и ПМС включает 8 повторяющихся звеньев.

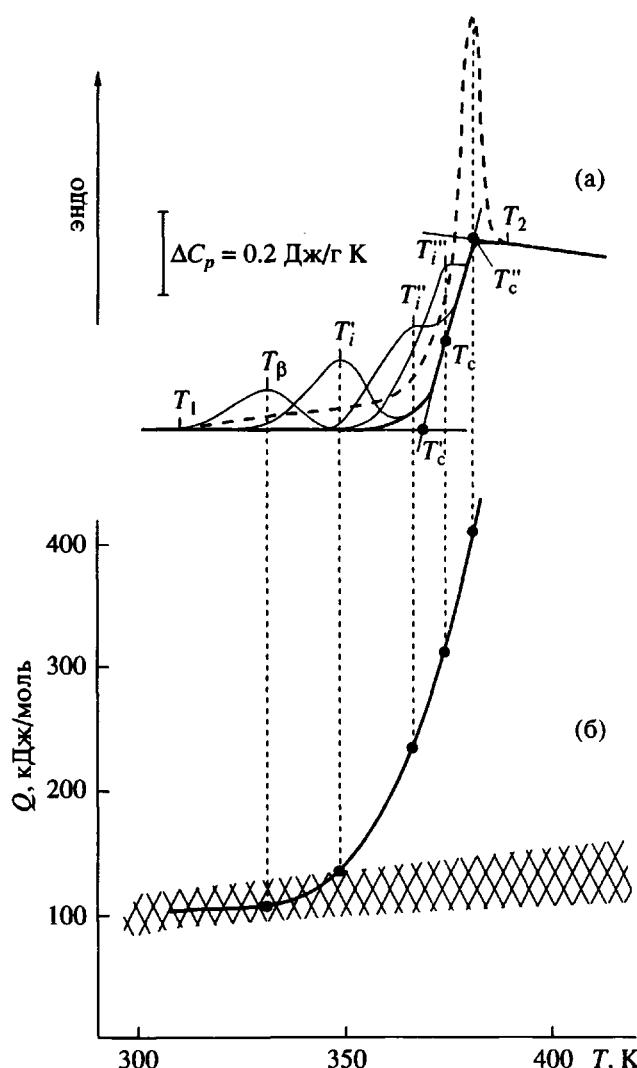


Рис. 1. Кривые ДСК образцов ПС с различными степенями отжига (а) и зависимость энергии активации сегментального движения от температуры (б). Пики с максимумами при T_β , T'_i , T''_i , T'''_i и $\sim T_c$ возникли после обработки закаленного образца в течение 0.25 ч при $T_1 = 303 \text{ К}$, 100 ч при 303 К, 200 ч при 313 К, 10 ч при 333 К и 170 ч при 333 К. Жирная линия на рис. 1а соответствует кривой ДСК исходного образца, закаленного охлаждением от 450 до 300 К со скоростью 320 град/мин, заштрихованная зона – аррениусовскому соотношению $Q(T)$ при 10^{-2} – 10^{-1} Гц.

ДСК [19, 20] и метода термостимулированного деполяризационного тока [35]. По нашим калориметрическим оценкам, для ПС $T_\beta = 320$ – 330 К , $Q_\beta = 100 \pm 10 \text{ кДж/моль}$, $T_c = 375 \text{ К}$ и $Q_\alpha = 400 \pm 40 \text{ кДж/моль}$, а для ПМС $T_\beta \approx 350$ – 370 К , $Q_\beta = 110 \pm 10 \text{ кДж/моль}$, $T_c = 448 \text{ К}$ и $Q_\alpha = 420 \pm 40 \text{ кДж/моль}$.

Масштаб акта движения при T_c определяли по формуле [26]

$$V_{\text{кооп}} = kT_c^2 \Delta C_p^{-1} / \rho(\delta T)^2, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta C_p^{-1} &= \frac{1}{C_p(T < T_c)} - \frac{1}{C_p(T > T_c)} = \\ &= \frac{\Delta C_p}{C_p(T < T_c) C_p(T > T_c)}, \end{aligned}$$

ρ – плотность полимера, $C_p(T < T_c)$ и $C_p(T > T_c)$ – его теплоемкость непосредственно до и после скачка ΔC_p при T_c , а $\delta T = (T_c'' - T_c')/2$ – полуширина интервала стеклования, измеренного при охлаждении расплава со скоростью 5 град/мин. Близкое соответствие $V_{\text{кооп}}$ и V_α [6, 22], а также приведенные выше соотношения позволили определять параметр $Z = V_{\text{кооп}}/V_s$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектроскопический анализ

На рис. 2 приведены спектры пленок одинаковой толщины в области 1150 – 1250 см^{-1} . Они существенно различаются, однако сопоставление спектра реальной смеси с “машинным” спектром показало, что в пределах ошибки измерений в данном частотном диапазоне спектр смеси действительно аддитивен. Полосы поглощения $v_{\text{макс}} \approx 1185$ и 1230 см^{-1} отвечают колебаниям, чувствительным к микротактичности в цепях [36, 37] и, по-видимому, наименее чувствительным к влиянию “соседей”, изменениям межцепных взаимодействий и молекулярной упаковки. Совпадение реального и “машинного” спектров при 1150 – 1250 см^{-1} имеет методическое значение, показывая надежность избранного подхода.

Вместе с тем подобное сопоставление спектров позволило обнаружить особенности реального спектра смеси в других частотных диапазонах. Рисунок 3а показывает изменение в спектре смеси параметров дублета 1602 и 1585 см^{-1} (1601 и 1581 см^{-1} в случае чистого ПМС), отвечающего сложным неплоскостным колебаниям v_{9a} и v_{9b} бензольного кольца [37]. Эта неаддитивность интересна, поскольку в исследуемых полимерах межмолекулярное взаимодействие определяется прежде всего взаимным положением, т.е. дисперсионным взаимодействием соседних бензольных колец. Согласно работе [38], по мере снижения последнего линейно возрастает $v_{\text{макс}}$ полосы 1602 см^{-1}

в ПС и уменьшаются ее полуширина $\Delta\nu_{1/2}$, пикивая и интегральная интенсивности. Как видно из рис. 3а, для совместимой смеси ПС : ПМС = 65 : 35 наблюдаются аналогичные изменения.

Следовательно, смешение ПС с ПМС на сегментальном уровне приводит к ухудшению молекулярной упаковки и уменьшению взаимодействия между бензольными кольцами, контролирующего межцепные взаимодействия в данной системе. Это обусловило, очевидно, также неаддитивность спектра смеси в области 900–1000 cm^{-1} (рис. 3а), где расположены полосы поглощения, отвечающие колебаниям бензольных колец (ν_1 , ν_{17} , ν_{18} и т.д.) и веерным колебаниям групп CH_2 и CH_3 .

Особый интерес представляет сравнение экспериментального и аддитивного спектров смеси в далекой ИК-области 25–450 cm^{-1} , где межмолекулярная динамика и влияние окружения на внутримолекулярные колебания должны быть выражены в наибольшей степени. В этой области в спектрах ПС и ПМС проявляются скелетные крутильные и деформационные колебания основных цепей, либрации мономерных звеньев и некоторые неплоскостные деформационные колебания бензольных колец [23].

Как видно из рис. 3б, реальный далекий ИК-спектр смеси действительно отличается от суммарного спектра ее компонентов. Незначительно ($\leq 1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$) изменились $\nu_{\max} = 218$ и 410 cm^{-1} полос деформационных колебаний ν_{16b} и ν_{16a} бензольных колец. Явное уменьшение интенсивности поглощения наблюдается на низкочастотном крыле первой из них ($\sim 130\text{--}200 \text{ cm}^{-1}$), однако его отнесение не однозначно [36, 39]. Небольшие изменения претерпевает при смешении ПС и ПМС также поглощение при 60–90 cm^{-1} , относящееся к ограниченным крутильным колебаниям (либрации) звеньев цепи [23]. Основной же эффект неаддитивности в далеком ИК-спектре смеси – это значительные изменения характеристик полос скелетных колебаний, крутильных и деформационных: первая из них уменьшилась по интенсивности и ее максимум сместился от 245 к 255 cm^{-1} , а вторая стала более интенсивной и ее ν_{\max} изменилась от 325 до 350 cm^{-1} . Особо подчеркнем эффект смешения полосы скелетных крутильных колебаний, определяющих (в сочетании с $T\text{-}G$ -переходами) основной акт сегментальной динамики в β -переходе [23, 40, 41] и, в случае межмолекулярно коррелированных движений, в α -переходе.

Таким образом, спектр совместимой смеси ПС : ПМС = 65 : 35 указывает на существенное снижение межцепных взаимодействий и изменение характеристик скелетных колебаний. Как по-

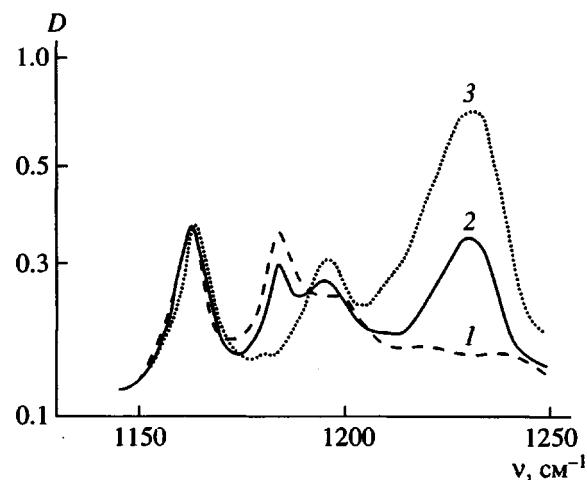


Рис. 2. ИК-спектры ПС (1), смеси ПС : ПМС = 65 : 35 (2) и ПМС (3) в области 1150–1250 cm^{-1} .

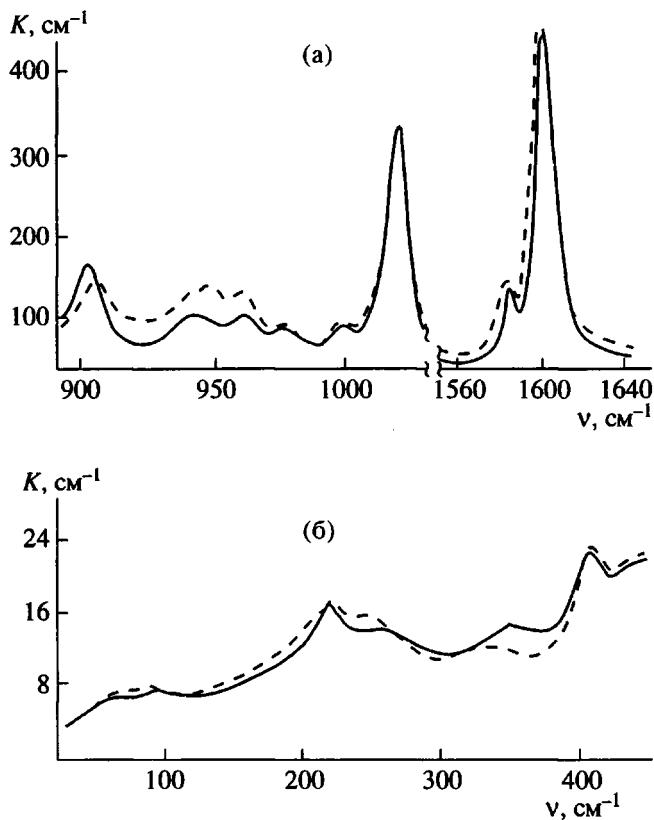


Рис. 3. ИК-спектры смеси ПС : ПМС = 65 : 35 в средней (а) и далекой ИК-области (б) (сплошные линии) и аддитивные спектры (штриховые). K – коэффициент поглощения.

казано ниже, это фактически соответствует эффекту потери кооперативности движения соседних сегментов вследствие смешения сегментов ПС и ПМС.

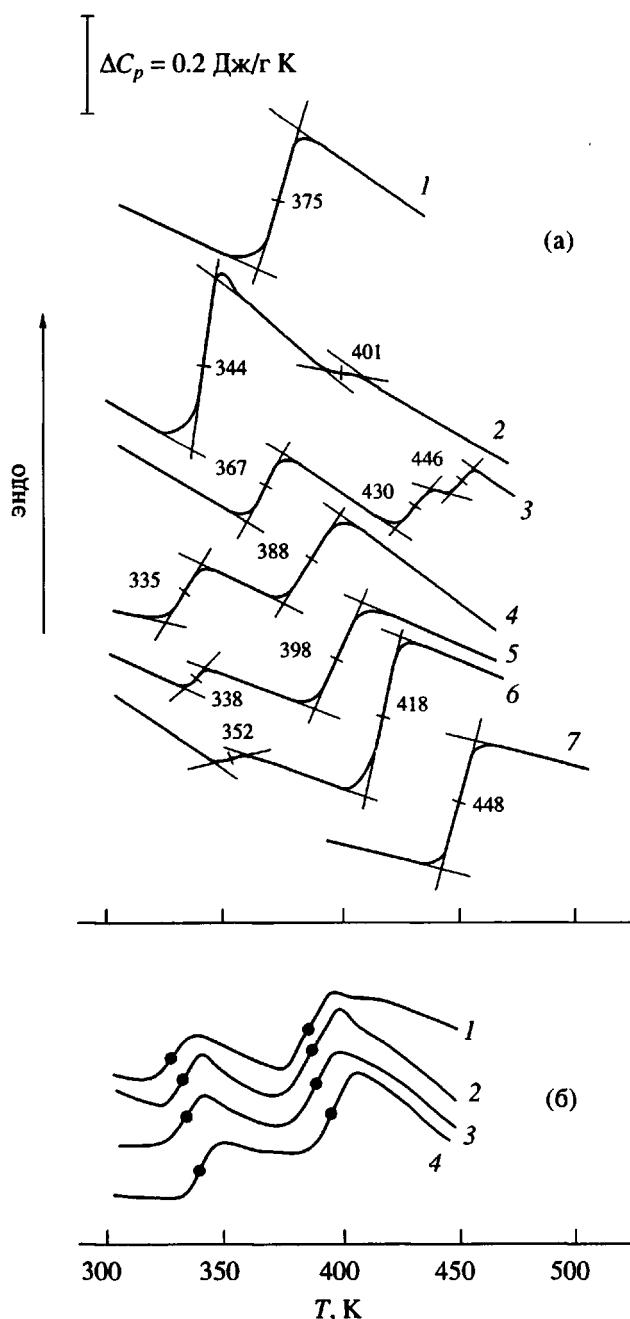


Рис. 4. Кривые ДСК полистирола (1), смесей ПС : ПМС состава 85 : 15 (2), 50 : 50 (3), 35 : 65 (4), 25 : 75 (5), 15 : 85 (6) и ПМС (7), полученные при скорости нагревания 20 град/мин (а), и кривые для образца 4, полученные при скорости нагревания 5 (1), 10 (2), 20 (3) и 40 град/мин (4) (б).

Калориметрический анализ

На рис. 4 приведены кривые ДСК для некоторых смесей ПС-ПМС и чистых полимеров. Характеристики переходов стеклования для всех исследованных составов даны в таблице.

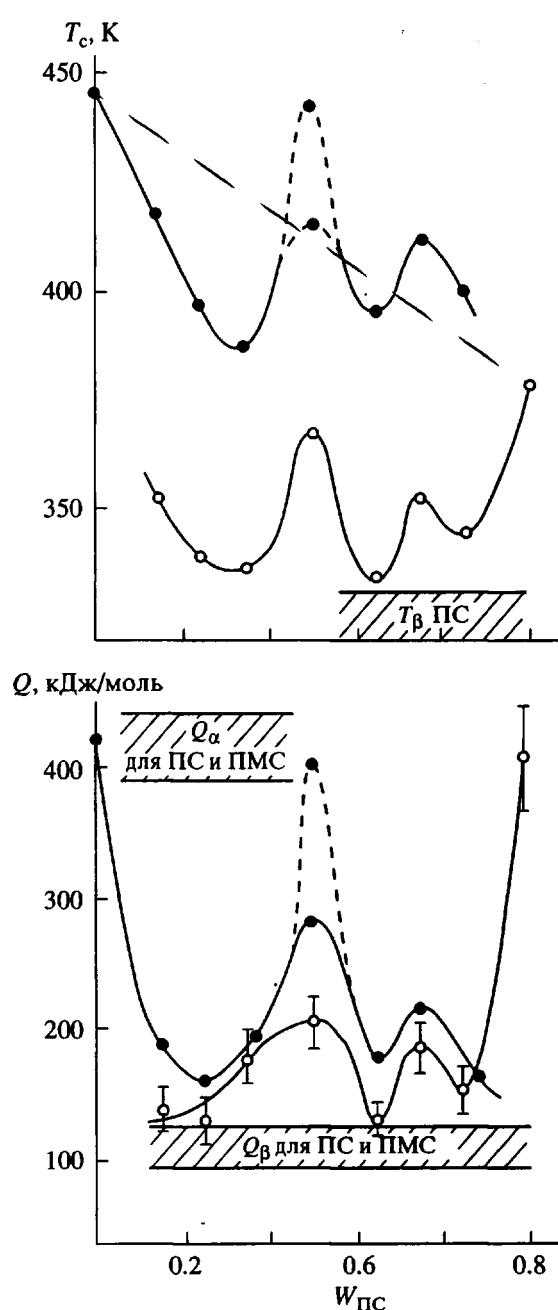


Рис. 5. Зависимости температур (а) и энергий активации (б) стеклования в смесях ПС-ПМС от содержания ПС. Значения T_c даны для скорости нагревания 20 град/мин. Темные точки – ПМС, светлые – ПС.

Для смеси ПС : ПМС = 50 : 50 наблюдали три ступеньки ΔC_p : одну при температуре T_c (ПМС) и две другие – близко к температурам стеклования обоих полимеров; это показывает, что смесь оказывается в основном фазово разделенной уже на стадии отливки пленки. Вместе с тем на кривых

ДСК других смесей видны две области стеклования, сильно смещенные к низким температурам по отношению к T_c чистых полимеров. При этом близкие T_c имеют, например, смеси составов 75 : 25 и 15 : 85 или составов 35 : 65 и 65 : 35. В итоге наблюдается сложная, немонотонная концентрационная зависимость T_c , а наименьшие значения температур стеклования смесей оказываются близкими к $T_\beta \approx 320$ и 370 К в обоих полимерах (рис. 5а).

Обычно принимается, что в термодинамически совместимых смесях полимеров должна существовать только одна T_c , расположенная между T_c чистых компонентов, а присутствие двух T_c отражает микрофазовое разделение в системе. Однако в такой категоричной формулировке это утверждение вряд ли правильно. Несомненно, две области стеклования, параметры которых (T_c , Q_α , $V_{\text{кооп}}$) примерно такие же, как для чистых полимеров, доказывают факт фазового разделения бинарной системы. Однако для исследованных смесей это условие не соблюдается. Кроме того, спектроскопические данные также указывают на совместимость смеси, а смещения T_c к T_β и другие приводимые ниже результаты позволяют выявить истинную причину наблюдавшихся особенностей сегментальной динамики — снижение или утрата кооперативности движения сегментов обоих типов.

На рис. 6 представлены полученные зависимости T_c от $\ln v$ для некоторых смесей и чистых полимеров; показаны также аналогичные зависимости для T_β в ПС и ПМС. Эти данные позволили вычислить соответствующие энергии активации Q , приведенные на рис. 5б в функции состава смеси.

Форма полученной зависимости сходна с наблюдавшейся для T_c на рис. 5а. Значения Q для всех смесей, кроме состава 50 : 50, оказываются в 2–3 раза ниже, чем Q_α для чистых полимеров, а некоторые из них приближаются к энергии активации Q_β для обоих полимеров. Это также означает, что в области стеклования исследуемых совместимых смесей, как и ожидалось, аномалии T_c являются следствием частичной или полной утраты кооперативного характера сегментальных движений. Действительно, согласно анализу [4, 6, 22], при раздельной, некооперативной динамике соседних разнородных сегментов и близости значений параметров растворимости компонентов системы ($\delta_{\text{ПС}} \approx \delta_{\text{ПМС}} = 18.0 - 18.2$ (Дж/см³)^{1/2}) должны проявляться две области стеклования, близкие по характеристикам к параметрам β -переходов в чистых полимерах. И наоборот, два резко повышенных значения Q в смеси состава 50 : 50 подтверждают кооперативный характер сегментального движения как следствие микрофазового разделения.

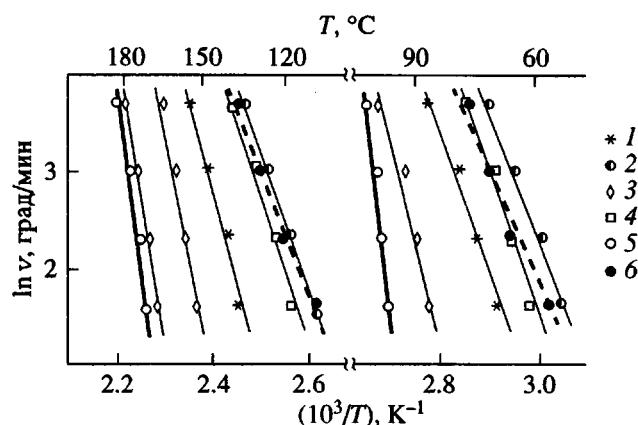


Рис. 6. Зависимости температур стеклования смесей ПС : ПМС состава 15 : 85 (1), 25 : 75 (2), 50 : 50 (3) и 85 : 15 (4) от скорости нагревания; 5 — T_c ; 6 — T_β в гомополимерах.

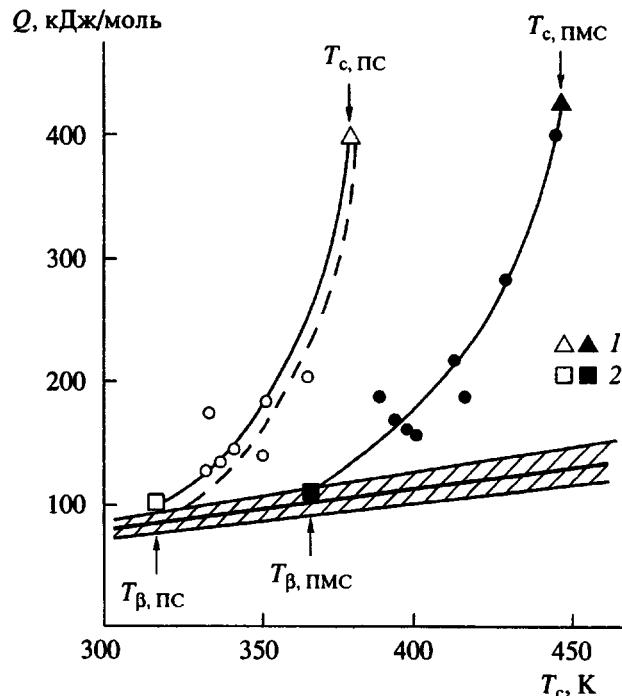


Рис. 7. Связь между энергией активации сегментального движения и соответствующими T_c для смесей ПС-ПМС различного состава. Точки 1 относятся к T_c и 2 — к T_β для чистых ПС и ПМС. Заштрихованная полоса соответствует аррениусовскому соотношению $Q(T)$ при 10^{-2} – 10^{-1} Гц. Штриховая линия отвечает зависимости $Q(T)$ на рис. 16.

На рис. 7 показаны зависимости энергии активации сегментального движения в интервале стеклования от T_c для всего ряда исследованных смесей. Они имеют примерно такой же характер,

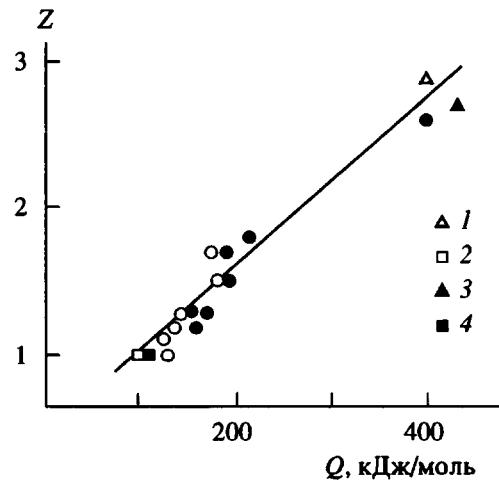


Рис. 8. Взаимосвязь величин параметра кооперативности и энергии активации сегментального движения при T_c для различных однофазных смесей ПС-ПМС и в α - и β -переходах для гомополимеров: 1 - $\alpha_{\text{ПС}}$, 2 - $\beta_{\text{ПС}}$, 3 - $\alpha_{\text{ПМС}}$, 4 - $\beta_{\text{ПМС}}$.

как и зависимость, приведенная на рис. 1б для чистого ПС, отвечающая по существу тому же явлению – постепенному изменению степени кооперативности Z движения сегментов (для чистых полимеров – с изменением температуры от T_β до T_c).

Параллельное смещение ступеньки ΔC_p на кривой ДСК при вариации скорости нагревания (рис. 4) приводило к одинаковым значениям Q (с точностью $\pm 10\%$), при их оценке по смещению температур T'_c , T_c или T''_c в каждом переходе. Это указывает на узкую дисперсию активационных барьеров движения в пределах температурного диапазона каждого перехода в смесях, что в свою очередь позволило определять значения $V_{\text{кооп}}$ и Z по данным ДСК.

Как видно из таблицы, величина $V_{\text{кооп}}$, подобно Q , резко понижается – от $\sim 4 \text{ нм}^3$ в чистых полимерах до 1.2 – 2.8 нм^3 в совместимых смесях; соответственно параметр Z изменялся в пределе от ≈ 3 (при оценке по отношению Q_α/Q_β , $Z \approx 4$) до 1. На этой основе удалось проследить, по-видимому, впервые экспериментально, связь между активационными барьерами и степенью кооперативности движения сегментов. Как видно из рис. 8, для исследованных однофазных смесей удовлетворительно соблюдается линейная зависимость $Q(Z)$.

Данные таблицы демонстрируют также особенности проявления теплоемкости смесей ПС-ПМС. Так, при концентрациях ПМС $> 65\%$ величины скачков ΔC_p^* , относящихся к размораживанию сегментального движения в цепях ПС, заметно понижены; это можно объяснить соседством и

подавляющим влиянием замороженных в этих условиях цепей ПМС. Однако абсолютные значения теплоемкости смесей непосредственно перед расстекловыванием [$C_p(T < T_c)$] в ряде случаев оказываются выше, чем для чистых полимеров, несмотря на большой сдвиг T_c в сторону низких температур. Повышенная теплоемкость смесей, очевидно, является следствием менее плотной сегментальной упаковки.

Все приведенные результаты – резко сниженные значения T_c , немонотонные концентрационные зависимости T_c , увеличение ΔT_c в ~ 1.5 раза, повышенные C_p при $T \leq T_c$ по отношению к теплоемкостям чистых полимеров, а особенно – синхронное снижение в несколько раз значений Q , $V_{\text{кооп}}$ и Z дают самосогласованную картину: общей причиной аномалий переходов стеклования в совместимых смесях ПС-ПМС является частичное или полное нарушение межмолекулярной кооперативности движения, реализуемого в пределе в интервалах стеклования по аррениусовскому, некооперативному механизму β -релаксации, раздельно для сегментов цепей обоих компонентов.

Следует еще раз отметить своеобразное проявление здесь гетерогенности сегментальной динамики – двух резко пониженных T_c в однофазных смесях при узких дисперсиях активационных барьеров движения в пределах каждого перехода. Это по существу указывает на равномерное сегментальное смещение обоих компонентов (за исключением состава 50 : 50). Действительно, в случае значительных локальных флуктуаций состава смеси следовало бы ожидать проявления нескольких (более двух) ступенек ΔC_p на кривой ДСК или многократного уширения интервалов ΔT_c , в гипотетическом пределе – от $T_\beta(\text{ПС})$ до $T_c(\text{ПМС})$, т.е. от ~ 320 до 448 К . Так, для совместимых смесей ПС с поливинилметиловым эфирем характерна одна область стеклования и ее уширение от 9–10 К в чистых полимерах до 50–58 К, причем в пределах этого интервала ΔT_c наблюдалась широкая (от 96 до 230 кДж/моль) дисперсия энергий активации сегментального движения, включающего как некооперативные, так и в разной мере координированные движения разнородных сегментов. Использование в данном случае высокоразрешающей спектроскопии по скоростям ползучести с применением лазерного интерферометра позволило наблюдать дискретное проявление этих видов движения [42].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Krause S., Iskandar M., Igbal M. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 1. P. 105.
- Cameron G., Chisholm M. // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 437.

3. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Макарова Л.И., Мартиросов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2553.
4. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г., Гриценко О.Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
5. Берштейн В.А., Егорова Л.М., Гинзбург Л.И., Клепцова Л.Т., Егорова Е.И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2564.
6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
7. Miller J.B., McGrath K.J., Roland C.M., Trask C.A., Garroway A.N. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 21. P. 4543.
8. Walton J.H., Miller J.B., Roland C.M.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1992. V. 30. № 2. P. 527.
9. Halary J.L., Ben Cheikh Larbi F., Oudin P., Monnerie L. // Makromol. Chem. 1988. B. 189. S. 2117.
10. Takegoshi K., Hikichi J. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 4. P. 3200.
11. Le Menestrel C., Kenwright A.M., Sergot P., Lauprêtre F., Monnerie L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3020.
12. Yang H., Shibayama M., Stein R.S., Shimizu N., Hashimoto T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1667.
13. Aubin M., Prud'homme R.E. // Polym. Eng. Sci. 1988. V. 28. № 21. P. 1355.
14. Roland C.M., Ngai K.L. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 1. P. 363.
15. Jones A.A., Inglefeld P.T., Liu Y., Roy A.K., Cauley B.J. // J. Non-Cryst. Solids. 1991. V. 131–133. P. 556.
16. Fisher E.W., Zetsche A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1992. P. 78.
17. Берштейн В.А., Егоров В.М., Степанов В.А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
18. Берштейн В.А., Егоров В.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
19. Берштейн В.А., Егоров В.М., Емельянов Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
20. Bershtein V.A., Egorov V.M., Podolsky A.F., Stepanov V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed. 1985. V. 23. № 7. P. 371.
21. Берштейн В.А., Рыжов В.А. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 890.
22. Bershtein V.A., Egorov V.M., Egorova L.M., Ryzhov V.A. // Thermochim. Acta. 1994. V. 238. P. 41.
23. Bershtein V.A., Ryzhov V.A. // Adv. Polym. Sci. 1994. V. 114. P. 43.
24. Helfand E., Wasserman Z., Weber T. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 4. P. 2016.
25. Skolnick J., Helfand E. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 10. P. 5489.
26. Donth E. // J. Non-Cryst. Solids. 1982. V. 53. № 3. P. 325.
27. Bueche E. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. № 2. P. 418.
28. Havlicek J., Nicolais L. // Polymer. 1986. V. 27. № 6. P. 911.
29. Емельянов Ю.А., Берштейн В.А. // Физика и химия стекла. 1985. Т. 11. № 4. С. 429.
30. Adam G., Gibbs J.H. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. № 1. P. 139.
31. Берштейн В.А., Егорова Л.М., Егоров В.М., Синани А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2482.
32. Берштейн В.А., Егорова Л.М., Егоров В.М., Песчанская Н.Н., Синани А.Б., Якушев П.Н., Баращков О.К., Бурштейн Р.С. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 268.
33. Robeson L.M., Matzner M., Fetters L.J., McGrath J.E. // Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks / Ed. Sperling L.H. New York: Plenum Press, 1974. P. 281.
34. Saeki S., Cowie J.M., McEwen I.J. // Polymer. 1983. V. 24. № 1. P. 60.
35. Sauer B.B., Avakian P. // Polymer. 1992. V. 33. № 24. P. 5128.
36. Neppel A., Butler J.S. // Spectrochim. Acta. A. 1984. V. 40. № 11/12. P. 1095.
37. Kobayashi M., Tsumura K., Tadokoro H. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 8. P. 1493.
38. Берштейн В.А., Разгуляева Л.Г., Гальперин В.М., Егоров В.М., Колосова Т.О., Лагунов В.А., Синани А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 8. С. 1885.
39. Jasse B., Monnerie L. // J. Phys., Appl. Phys. 1975. V. 8. № 5. P. 863.
40. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 458.
41. Рыжов В.А., Берштейн В.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С. 1852.
42. Берштейн В.А., Егорова Л.М., Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 39. № 2. С. 259.

Specific Features of the Structural State and Segmental Dynamics in Miscible Polystyrene–Poly(α -Methyl Styrene) Blends

V. A. Bershtein, L. M. Egorova, and V. A. Ryzhov

*Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences,
Polytekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract—The structural state and segmental dynamics in amorphous miscible blends of polystyrene and poly(α -methyl styrene) were studied by DSC and mid- and far-IR spectroscopy ($25\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). Considerable nonadditivity of the blend spectrum and some specific features of segmental dynamics, in particular, two sharply decreased glass transition temperatures in single-phase blends and two- or threefold reduction of the activation parameters of segmental motion, were disclosed. These effects were interpreted, and they can be predicted based on the concept of a common segmental nature of α - and β -relaxations in chain-flexible polymers.