

УДК 541.64:532.72

## ДИФФУЗИЯ – МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ<sup>1</sup>

© 2001 г. А. Е. Чалых

Институт физической химии Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Обзор посвящен анализу современных тенденций в области использования диффузионных измерений для физико-химического анализа полимерных систем. Показана возможность применения результатов измерения взаимо- и самодиффузии для построения обобщенных диаграмм фазового состояния, вычисления термодинамических потенциалов смешения компонентов в растворах и расплавах полимеров, парных параметров взаимодействия, характеристик дисперсности гетерофазных смесей полимеров. Рассмотрена возможность оценки распределения вакансий свободного объема по размерам и моделирования в концентрационных градиентах “отрицательной диффузии”.

### ВВЕДЕНИЕ

Достигнутый в настоящее время уровень экспериментальных и теоретических исследований процессов взаимо- и самодиффузии позволяет приступить к нетрадиционному использованию этих измерений – получению информации о молекулярной, надмолекулярной и фазовой структуре полимеров, растворов, расплавов и смесей полимеров, о диаграммах фазового состояния и термодинамических параметрах взаимодействия компонентов, о кинетической устойчивости полимерных систем, плотности дисперсионной среды, размерах частиц дисперсной фазы и т.д.

Такая тенденция вполне естественна, поскольку в каждом явлении заложена информация о структуре исследуемого объекта. Однако эта информация в явном виде может быть получена только в том случае, когда разработаны феноменологическая и молекулярно-кинетическая теории, описывающие это явление. Именно такая ситуация сформировалась в настоящее время в области изучения диффузионных явлений в полимерах.

Приведем несколько примеров. Так, измерения проницаемости и кинетики растворения частиц дисперсной фазы являются прямыми методами определения не только коэффициентов диффузии, проницаемости и селективности, но и растворимости диффузантов – газов, паров, твер-

дых веществ в полимерных мембранах, пленках, защитных оболочках и т.д. [1–4]. При этом достигнуто количественное согласие в значениях термодинамических параметров, полученных в диффузионных и сорбционных измерениях.

Другим примером использования диффузионных измерений является определение ММ цепи между узлами сеток на основании зависимости коэффициентов взаимо- и самодиффузии от ММ линейных макромолекул [5, 6].

Третий пример касается трансляционной подвижности индивидуальных макромолекул в градиентах концентрации [7, 8]. Прямое электронно-микроскопическое наблюдение за размерами макромолекул, изучение их ассоциатов, определение концентрационных областей, в которых происходят перколяционные переходы, позволяет делать заключение о локальных термодинамических параметрах на уровне индивидуальных макромолекул, оценивать изменение их размеров при изменении состава раствора, выявлять кинетические особенности поведения клубков макромолекул в полимерных средах [9, 10].

Из приведенных примеров следует, что информация о структуре, фазовом составе и термодинамических свойствах полимерных систем может быть получена в диффузионных экспериментах двояким образом: путем анализа диффузионных констант, их концентрационных и температурных зависимостей, либо путем изучения диффузионного процесса, как изменяется концентрационный профиль, как устанавливается сорбционное равновесие и стационарный поток, в чем специфика тече-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33465).

E-mail: chalykh@mail.ru (Чалых Анатолий Евгеньевич).

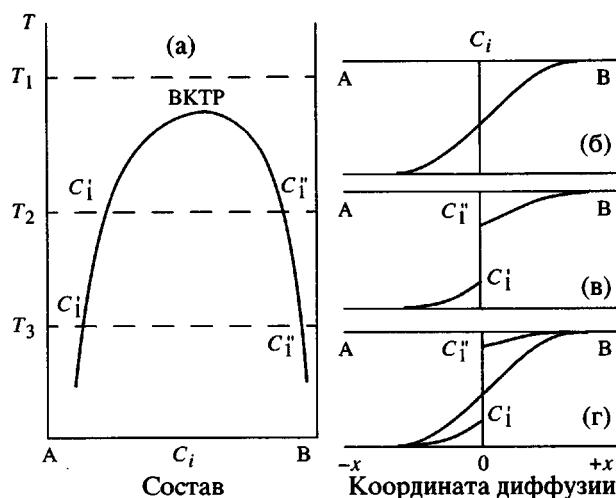


Рис. 1. Диаграмма аморфного расслоения бинарной системы (а) и концентрационные профили в зонах взаимодиффузии при температуре  $T_1$  (б),  $T_2$  (в) и  $T_3$  (г).

ния процесса при тех или иных граничных условиях его проведения. При этом следует иметь ввиду, что такие способы получения информации часто дополняют друг друга. Например, экстремальная или осциллирующая кинетика установления сорбционного равновесия связана со структурной неравновесностью полимерного сорбента относительно выбранных условий проведения эксперимента и может быть использована для определения кинетики перехода от одного структурного состояния к другому [11–13]. Одновременно коэффициенты диффузии, рассчитанные на начальных участках кинетических кривых сорбции и десорбции, позволяют определить структурные параметры этой неравновесности.

До настоящего времени изучение диффузионных процессов протекало по следующей схеме: постановка диффузионного эксперимента, обработка его в рамках той или иной феноменологической теории процесса – расчет коэффициентов диффузии и их интерпретация с привлечением дополнительных данных по структуре исследуемой системы [1–3].

В предлагаемом обзоре реализуется несколько иная схема: постановка диффузионного эксперимента – получение информации о структурной организации исследуемых систем; определение коэффициентов диффузии – получение информа-

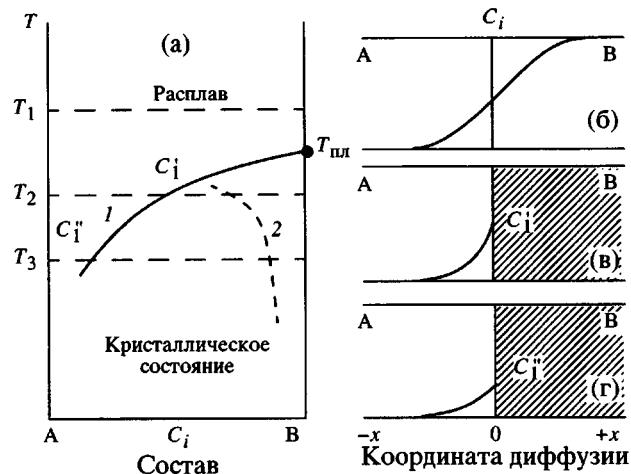


Рис. 2. Диаграмма кристаллического равновесия бинарной системы (а) и концентрационные профили в зонах взаимодиффузии при температуре  $T_1$  (б),  $T_2$  (в) и  $T_3$  (г); 1 – линия ликвидуса, 2 – кривая растворимости диффузанта в аморфной фазе кристаллического полимера.

ции о фазовой и надмолекулярной структурах раствора, полимера или гетерогенной системы.

#### ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Многочисленные экспериментальные исследования взаимодиффузии в различных бинарных полимерных системах: полимер–растворитель [6, 14], полимер–олигомер [15, 16], полимер–полимер [17–19] показали, что между характером распределения концентрации вещества в зоне взаимодиффузии полубесконечных сред и диаграммой состояния системы имеется четкая взаимосвязь, отражающая фазовую природу процессов самопроизвольного смешения контактирующих компонентов [20]. Примеры такой взаимосвязи представлены на рис. 1–3. Видно, что если сопряжение фаз для систем с аморфным расслоением осуществлено при  $T >$  ВКТР ( $T <$  НКТР) (рис. 1), для систем с кристаллическим равновесием – при  $T > T_{\text{пл}}$  (рис. 2), а для систем с ЖК-равновесием – выше температуры изотропизации  $T_{\text{изо}}$  (рис. 3), то в зоне взаимодиффузии во всех этих системах формируются концентрационные профили с непрерывным изменением состава от одного компонента к другому. Тип концентрационного профиля (ступенчатый с оптической ‘‘границей’’ [2], выпуклый [21], идеальный – гауссовый [18, 22, 23]) определяется в каждом конкретном случае положением области расстекловывания системы и концентрационной зависимостью коэффициентов взаимо- и самодиффузии, которые в свою очередь зависят

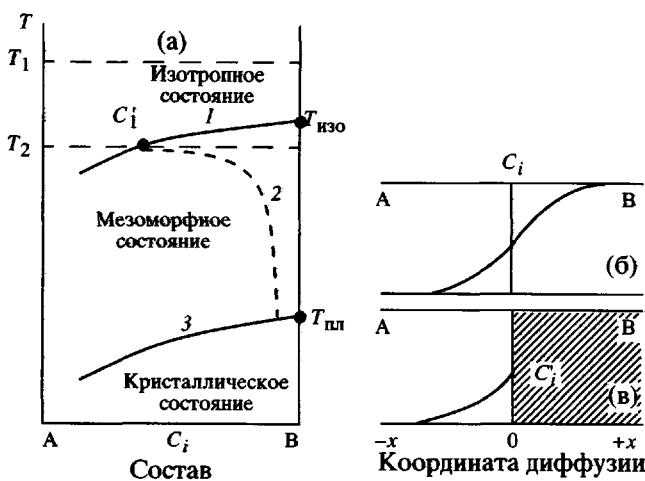


Рис. 3. Диаграмма жидкокристаллического равновесия бинарной системы (а) и концентрационные профили в зонах взаимодиффузии при температуре  $T_1$  (б) и  $T_2$  (в): 1 – линия изотропизации, 2 – кривая растворимости диффузанта в аморфной фазе ЖК-полимера, 3 – линия ликвидуса.

главным образом от соотношения ММ компонентов. Первый и второй типы профилей характерны для системы полимер–растворитель, последний – для систем олигомер–олигомер и полимер–полимер [14].

С течением времени размеры зоны взаимодиффузии непрерывно увеличиваются, при этом перемещение координат изоконцентрационных плоскостей  $X_i(C_i)$  относительно любой системы отсчета (лабораторной, объемно- или масс-фиксированной, Хитторфа [24]) подчиняется диффузионной закономерности  $X_i = t^{1/2}$ . Отклонение от этого закона, так называемое диффузионное поведение типа “case 2”, связано либо со структурными перестройками в зоне взаимодиффузии, либо с изменением граничных условий течения процесса, либо с химическим взаимодействием компонентов [25].

Если сопряжение фаз осуществляется при  $T < \text{ВКТР}$  ( $T > \text{НКТР}$ ) (рис. 1в, 1г),  $T < T_{\text{пл}}$  (рис. 2в, 2г) или ниже  $T_{\text{изо}}$  (рис. 3в), то в зонах взаимодиффузии появляется фазовая граница раздела, отделяющая области диффузионного смешения компонентов. Для систем с аморфным расслоением – это области градиентных растворов (справа и слева от бинодальной кривой), для систем с кристаллическим или ЖК-равновесием – это область А (растворы–расплавы слева от линий ликвидуса (рис. 2 и 3)) и область Б – растворение диффундирующего компонента в аморфной фазе кристал-

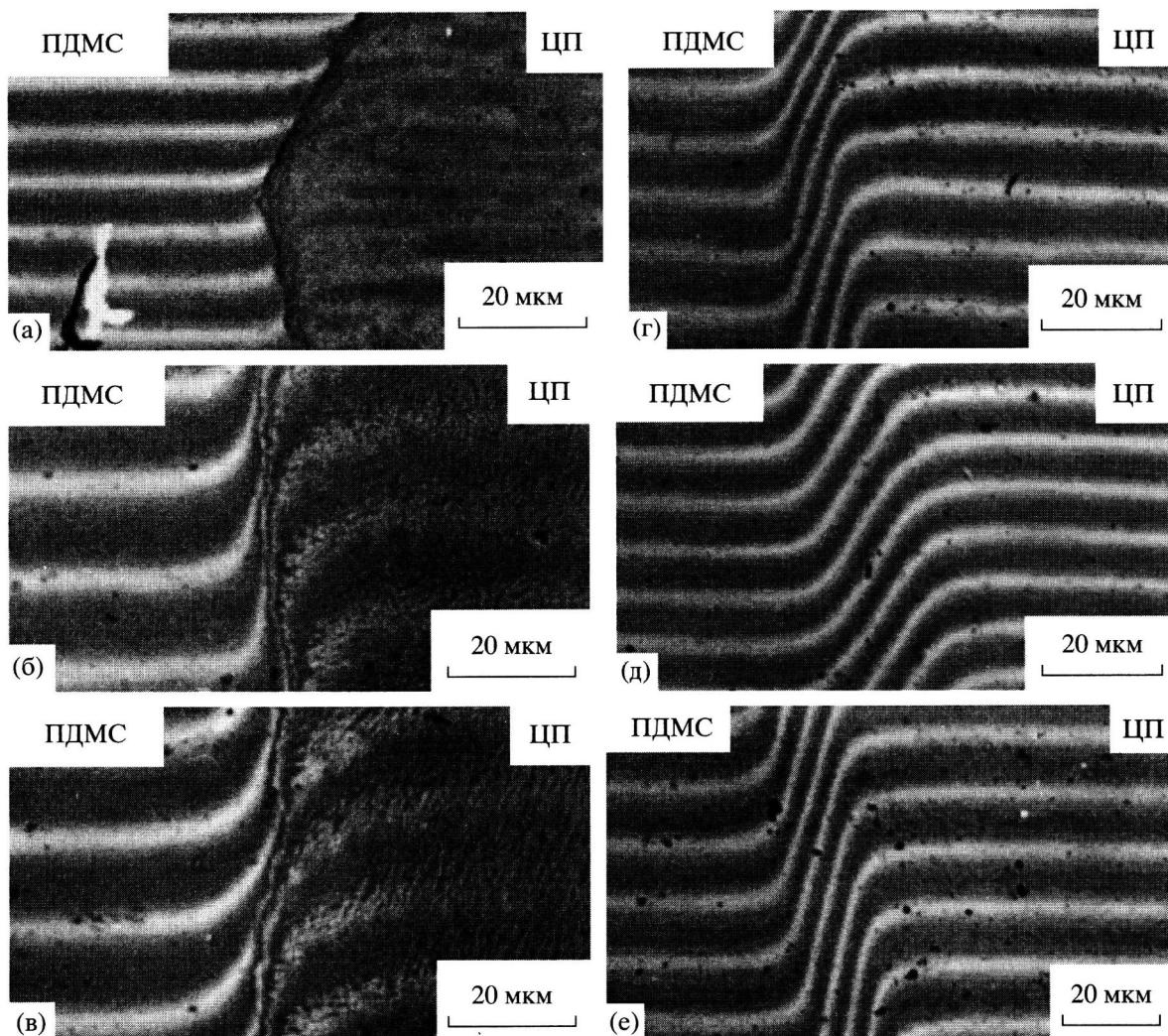
лического или ЖК-компонента (под линией ликвидуса или изотропизации, граничные кривые которых обозначены на рис. 2 и 3 штриховыми линиями).

Во всех рассмотренных случаях по обе стороны от межфазной границы самопроизвольно устанавливаются концентрации растворов, соответствующие составам сосуществующих фаз ( $C'_i, C''_i$ ). При этом принципиально важно, что в изобарно-изотермических условиях распределение концентрации в фрагментах диффузионных зон непрерывно изменяется в соответствии с  $X_i \sim D_V(C_i)t^{1/2}$ , а скачок концентрации на межфазных границах остается неизменным во времени ( $C'_i/C''_i = \text{const}$ ) и зависит только от температуры. Здесь  $D_V$  – коэффициент взаимодиффузии. Таким образом, проводя взаимодиффузию при различных температурах и определяя в каждом случае составы существующих фаз, можно получить необходимую информацию для построения диаграмм фазового состояния.

Как и для любого опыта, конечной целью которого является построение диаграмм фазового состояния, принципиальное значение имеет доказательство равновесности концентраций  $C'_i$  и  $C''_i$ , т.е. выполнение требований устойчивости и обратимости температурно-концентрационных значений составов сосуществующих фаз [26, 27]. Традиционно это осуществляется последовательным изменением режима нагревания при ступенчатом понижении температуры. Например, при уменьшении температуры в системах с ВКТР происходит фазовой спад в той области концентрационного профиля, которая оказалась в метастабильной и лабильной областях диаграммы состояния (иллюстрация фазового спада приведена в разделе “Моделирование восходящей диффузии”). Как правило, после длительного изотермического отжига, когда завершаются фазовые превращения, система возвращается к своему исходному для данной температуры состоянию [20].

В системах с ЖК-равновесием аналогичные температурные воздействия после достижения фигурантной точки линии изотропизации приводят к формированию в диффузионной зоне мезоморфной фазы (рис. 4), структура которой должна учитываться при построении диаграммы состояния [28].

В системах, характеризующихся высокой трансляционной подвижностью компонентов ( $10^{-10} \text{ см}^2/\text{с} < D_i < 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ), описанные измерения выполняются *in situ*, что позволяет, например, с помощью современных оптических диффузиоме-



**Рис. 4.** Интерферограммы зоны взаимодиффузии в системе циклолинейный полиоргансилоксан (ЦП) – ПДМС [28]. Температура процесса 60 (а), 92 (б, в), 120 (г), 160 (д) и 180°C (е). Время 50 (а), 36 (б, д), 122 (в), 26 (г) и 16 мин (е).

тров [29, 30] не только построить диаграмму фазового состояния за сравнительно короткий промежуток времени, но и наблюдать визуально все стадии смешения и фазового распада бинарной полимерной системы [31].

Для систем с низкой трансляционной подвижностью компонентов ( $D_i < 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с) независимо от используемого локального метода анализа (ионный зонд [32, 33], рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия [34], рентгеновский микрорентгеновский анализ [18], оже-зонд-скан [35], рентгеновская рефрактометрия [36], электронная микроскопия [37–39]) этапы формирования диффузионных зон и их исследования, как правило, разделены по времени и температуре. Обычно в таких системах (а это чаще всего полимер-полимерные системы) взаимодиффузия протекает при высоких темпе-

ратурах ( $T > T_c + 50^\circ\text{C}$ ) в течение длительного времени<sup>2</sup>. Например, в системах ПС–ПК для создания диффузионной зоны размером 500 нм при 280°C время отжига достигает  $4 \times 10^5$  с [7]. Далее следуют стадии закалки градиентной структуры, препарирования образца и исследования концентрационного профиля, которые, как правило, проводятся при нормальных условиях и занимают значительно меньше времени, чем термический отжиг. При соблюдении этих условий измеренные концентрационные профили и найденные составы существующих фаз следует относить к температуре отжига исследуемой системы, как традиционно делается в методах ДСК и релаксационной спектрометрии [41].

<sup>2</sup> Эти параметры ограничены термостабильностью полимеров [40].

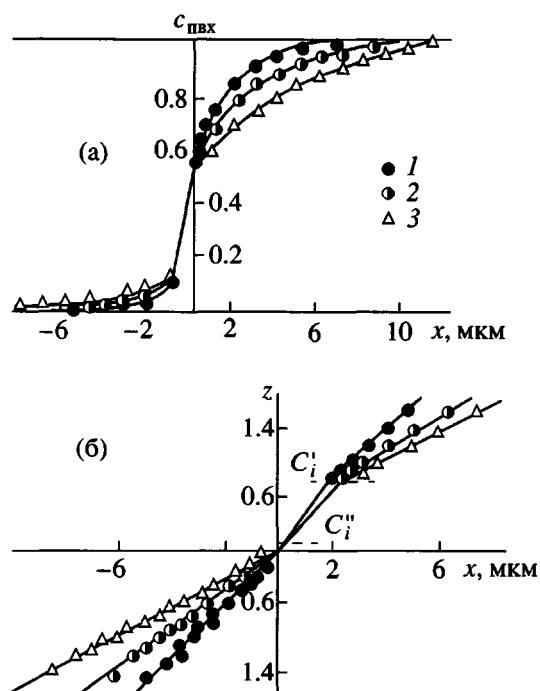


Рис. 5. Концентрационное распределение компонентов в зоне взаимодиффузии системы ПВХ–ПММА в координатах  $c_{\text{PVC}} - X$  (а) и  $Z - X$  (б) при  $160^{\circ}\text{C}$  [40]. Время диффузии 25 (1), 55 (2) и 80 мин (3).

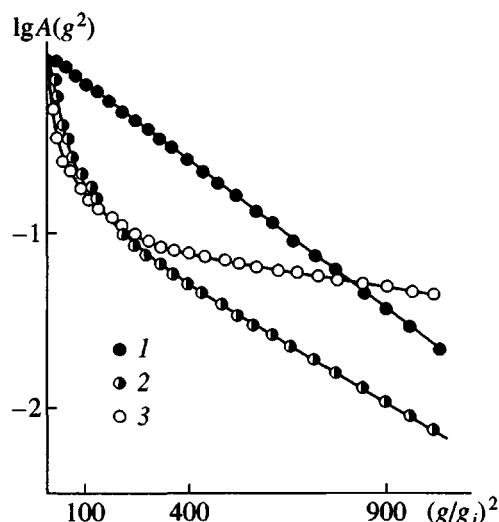


Рис. 6. Форма диффузионного затухания в полиоксипропилендиоле (ПОПД) (1) и его водных растворах (2, 3).  $\Phi_{\text{ПОПД}} = 0.3$  (2) и 0.52 (3).  $T < \langle \text{НКТР} \rangle$  (2) и  $T > \langle \text{НКТР} \rangle$  (3) [46].

Сложности в интерпретации концентрационных профилей и определении составов существующих фаз  $C_i'$  и  $C_i''$  возникают тогда, когда размеры зоны взаимодиффузии близки к размерам

межфазных границ. В этом случае локальные методы анализа [18] дают практически непрерывную кривую изменения концентрации в переходной зоне. В работах [40, 42, 43] предложен простой метод обработки таких профилей с целью идентификации участков, соответствующих зонам взаимодиффузии и межфазной границы. Для этого экспериментальные профили представляют в координатах  $Z - x$  уравнений:

$$Z = x\sqrt{D_V t} \quad \text{и} \quad c = \frac{1}{2}(1 - \operatorname{erf} Z)$$

Как показано на рис. 5, в этом случае непрерывная кривая распределения концентрации распадается на три линейных участка, два крайних изменяют угол наклона со временем, т.е. соответствуют диффузионным зонам профиля, и среднего, положение которого неизменно в течение всего процесса взаимодиффузии, т.е. соответствует межфазной границе. В этом случае  $C_i'$  и  $C_i''$  определяют проводя экстраполяцию линейных диффузионных участков до пересечения с осью ординат – гипотетической межфазной границей Гиббса.

Одной из важнейших характеристик трансляционной подвижности молекул в многофазных и многокомпонентных системах являются их парциальные коэффициенты самодиффузии  $D_i^*$ . Они надежно и достаточно быстро измеряются импульсной методикой ЯМР с применением импульсного градиента магнитного поля [5]. Именно этот метод дает возможность детально исследовать самодиффузию в растворах и расплавах полимеров, студнях и гелях, в процессах фазового расслоения и кристаллизации [5, 44–46]. На примере разных полимерных систем сегодня показано, что форма диффузионного затухания  $A(g^2)$ , которая является первичной экспериментальной информацией, как правило, неэкспоненциальна и сильно зависит от положения исследуемой системы на температурно-концентрационном поле диаграммы фазового состояния (рис. 6). Неэкспоненциальность диффузионного затухания принято связывать с надмолекулярной и фазовой неоднородностью системы спинов. С феноменологической точки зрения этот эффект характеризуется спектром локальных коэффициентов самодиффузии

$$A(g^2) = A(0) \sum_{i=1}^n [p(D_i^*) \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_i^* t_d)], \quad (1)$$

где  $A(0)$  – начальная амплитуда сигнала спинового эха при  $g = 0$ ,  $\gamma$  – гиromагнитное отношение протонов,  $\delta$  – длительность импульсов градиента магнитного поля,  $t_d$  – время диффузии,  $p(D_i^*)$  – массовая

доля протонов в “фазе” с коэффициентом самодиффузии  $D_i^*$  или населенность “фазы”,  $n$  – число подсистем – “фаз” с  $D_i^*$ .

Средний коэффициент самодиффузии, определяемый по углу наклона касательной к начальному участку кривой  $A(g^2)$ , определяется как

$$\overline{D_i^*} = \sum_i p_i D_i^*, \quad (2)$$

а спектр значений  $D_i^*$  задается логарифмически нормальной функцией распределения

$$p_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi(\ln\sigma)^2}} \exp\left[-\frac{(\ln(D_i^*) - \ln(D_0))^2}{2(\ln\sigma)^2}\right] \times \Delta(\ln(D_i^*) - \ln(D_0)) \quad (3)$$

Здесь  $D_0$  – характеристика центра функции распределения,  $\ln\sigma$  – параметр ширины распределения.

Как показано на рис. 7, по мере приближения системы к бинодальной кривой независимо от выбранной траектории движения фигуративной точки системы (т.е. вдоль оси составов или температур) наблюдается уширение спектра  $D_i^*$ , увеличивается среднее время жизни ассоциатов макромолекул, растет число подсистем. Наибольшие изменения эти параметры, также как и парциальные коэффициенты самодиффузии  $D_i^*$ , претерпевают в области фазового распада растворов [5, 46, 47]. Интенсивность изменения  $D_i^*$  при изменении температуры определяется температурным коэффициентом ветвей бинодали. Низкие значения  $D_i^*$  (пологие граничные кривые) соответствуют плавному изменению коэффициентов самодиффузии. Это реализуется в системах полиоксипропиленгликоль (ПОПГ)-вода, ПОПГ-гексан и ПБ – диэтилфталат [48] (рис. 8). При высоких температурных коэффициентах растворимости, например в системе ПС–циклогексан [5], наблюдается резкое (скачкообразное) изменение коэффициента самодиффузии (рис. 9). В любом случае накопленный в настоящее время экспериментальный материал позволяет утверждать, что точка перелома на температурной зависимости коэффициентов самодиффузии в координатах Арениуса соответствует граничной концентрации, а последующее изменение  $D_i^*$  отражает движение фигуративной точки вдоль бинодальной кривой.

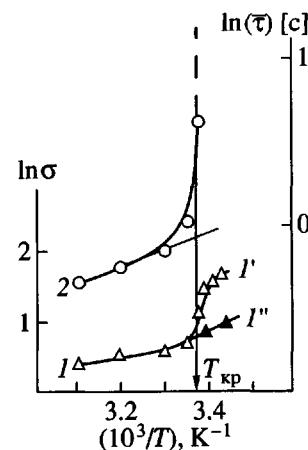


Рис. 7. Температурная зависимость параметра ширины спектра  $\sigma$  коэффициентов самодиффузии ( $I$ ,  $I'$ ,  $I''$ ) и среднего времени жизни  $\tau$  ассоциатов макромолекул (2) в системе ПС – циклогексан [5].  $\Phi_{\text{ПС}} = 0.15$ .  $I'$  – микрорасслоение,  $I''$  – макрорасслоение системы.

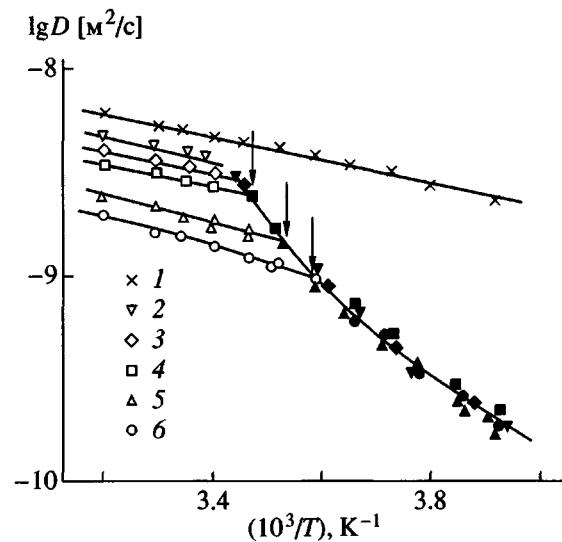


Рис. 8. Температурная зависимость парциальных коэффициентов самодиффузии гексана (1) и ПОПГ (2–6) [46]. Содержание ПОПГ в растворе 15 (2), 20 (3), 31 (4), 38 (5) и 52 мас. % (6). Светлые точки соответствуют областям истинных растворов, темные – областям расслоения. Стрелками отмечены положения бинодальных точек.

Таким образом, располагая независимой информацией о концентрационной зависимости парциальных коэффициентов самодиффузии и экспериментальными данными о самом процессе в области фазового распада можно построить диаграмму состояния исследуемой системы.

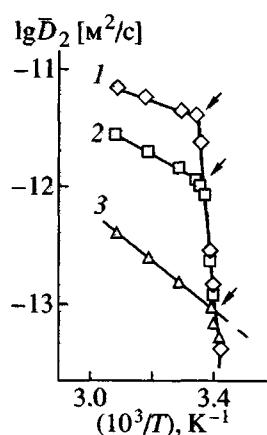


Рис. 9. Температурная зависимость парциальных коэффициентов самодиффузии ПС в растворе с циклогексаном [5, 44]. Содержание ПС в растворе 0.1 (1), 0.15 (2) и 0.25 об.% (3). Стрелками отмечены положения бинодальных точек.

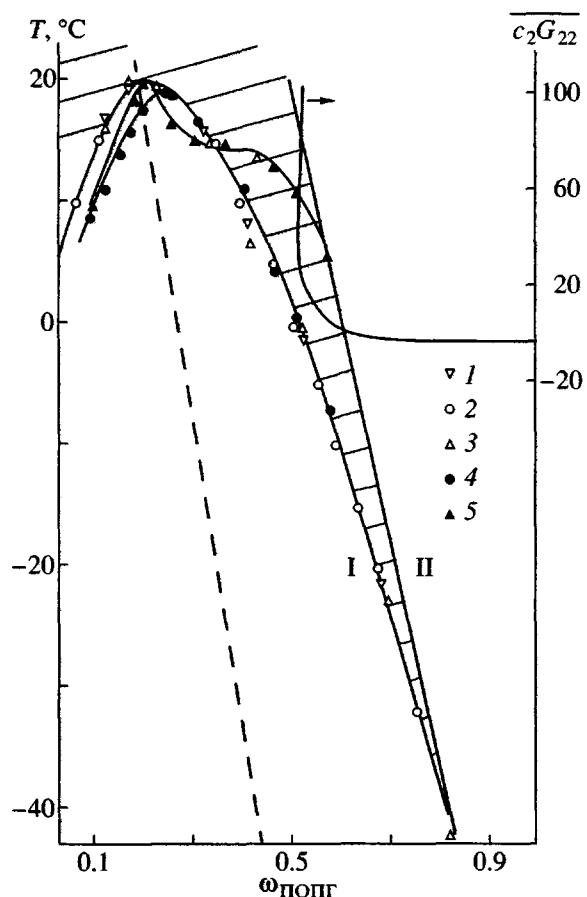


Рис. 10. Диаграмма фазового состояния системы ПОПГ – гексан: I – бинодаль, II – область кластеризации. 1 – ЯМР-диффузионное затухание; 2 – состав фаз по данным ЯМР; 3 – точки помутнения; 4, 5 – литературные данные [46, 47]. Заштрихованная область получена по ширине спектра коэффициентов самодиффузии. Кривая кластеризации рассчитана по уравнению (4).

В работах [20, 26, 49] для более полного описания фазовых равновесий в полимерных системах вводится представление об обобщенных диаграммах, в которых кроме пограничных фазовых кривых и кривых, разделяющих различные физические состояния системы, имеются температурно-концентрационные области термической устойчивости композиций и зоны гетерофазных флуктуаций. Традиционно границы таких зон, располагающихся вблизи любой бинодальной кривой, определяют используя функцию кластеризации Зимма–Ландберга ( $cG_{22}$ ) [50, 51]. Когда  $cG_{22} > 0$ , в растворе образуются кластеры макромолекул, при  $cG_{22} < 0$  – они отсутствуют<sup>3</sup> [52]. Нами для расчета зоны кластеризации в системе ПОПГ–гексан было использовано выражение [52]

$$\overline{cG_{22}} = \left[ \frac{\Phi_1}{\Phi_1 + \Phi_2 n - 2\Phi_1\Phi_2\chi n} \right] - 1, \quad (4)$$

где  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  – объемные доли растворителя и полимера соответственно,  $n$  – степень полимеризации полимера,  $\chi$  – параметр Флори–Хаггинса, который рассчитывали по составам существующих фаз, используя уравнения Аллена [20, 27]. Результаты расчетов представлены на рис. 10. Там же приведены значения  $\ln \sigma$  – параметра ширины распределения коэффициентов самодиффузии. Видно, что область кластеризации совпадает с областью роста динамической неоднородности растворов.

В заключение этого раздела отметим, что обобщенные диаграммы фазового состояния, полученные описанными выше диффузионными методами, находятся в хорошем качественном и количественном согласии с данными других методов – ДСК, точек помутнения, рассеяния света, нейtronов, рентгеновских лучей. Существенно, что это справедливо для разных систем: полимер–растворитель, полимер–олигомер и, что особенно важно, полимер–полимер. Примеры, иллюстрирующие этот вывод представлены на рис. 11, 12.

#### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Анализ достаточно многочисленных экспериментальных данных о взаимо- и самодиффузии в бинарных полимерных системах показал, что при изменении их концентрационной зависимости в широком температурном интервале ( $BKTP < T < HKTP$ ) наблюдаются общие тенденции для всех полимерных систем независимо от природы компонентов и их ММ (рис. 13). В области концентра-

<sup>3</sup> Аналогичные выражения получены для расчета кластеризации молекул растворителя.

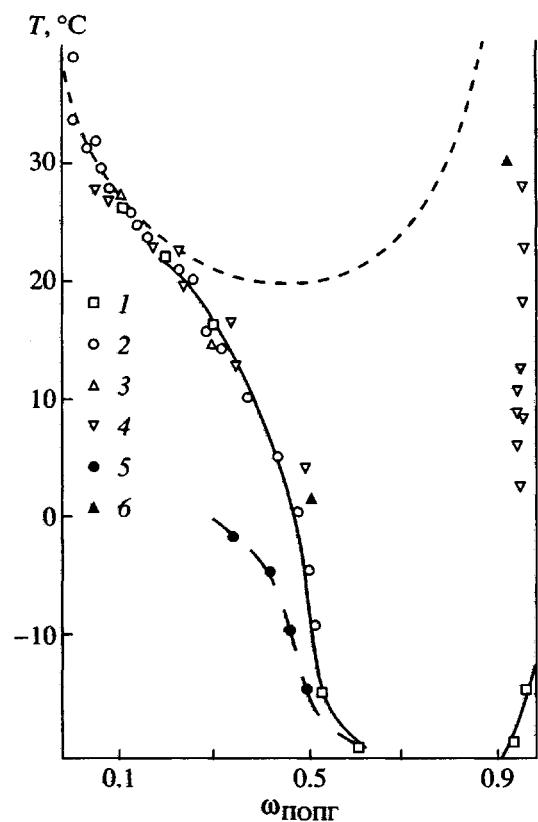


Рис. 11. Диаграмма фазового состояния системы ПОПГ–вода: 1 – ЯМР-диффузионное затухание; 2 – ЯМР-уровни заселенности; 3 – [46], 6 – [20] – точки помутнения; 4 – интерференция; 5 – кристаллическое равновесие.

ции, соответствующей положению критической точки вблизи ВКТР (либо несколько ниже НКТР), на концентрационной зависимости коэффициента взаимодиффузии  $D_V$  проявляется минимум, глубина которого возрастает с понижением температуры и приближением к ВКТР (либо с повышением температуры и приближением к НКТР). При  $T <$  ВКТР (либо  $T >$  НКТР) на концентрационных кривых  $D_V$ , ранее определяемых во всем интервале составов, по вполне понятным причинам наблюдается концентрационный разрыв, протяженность которого определяется расстоянием между составами существующих фаз бинодальной кривой. При дальнейшем изменении температуры в указанных направлениях концентрационные зависимости коэффициентов диффузии приобретают характер, описанный в работе [14] для систем с ограниченным смешением. Особо следует отметить, что в отличие от поведения коэффициентов взаимодиффузии ни концентрационная, ни температурная зависимости средних парциальных коэффициентов самодиффузии (рис. 14, 15) в растворах полимеров не обнаруживается, как уже отмечалось, никаких особенностей, связанных с приближением систем к критическому состоянию. Таким образом, наиболее чувствительным к термодинамическому средству компонентов полимерных систем является коэффициент взаимодиффузии. Об этом, в частности, свидетельствуют не только описанные выше тенденции в изменении  $D_V$

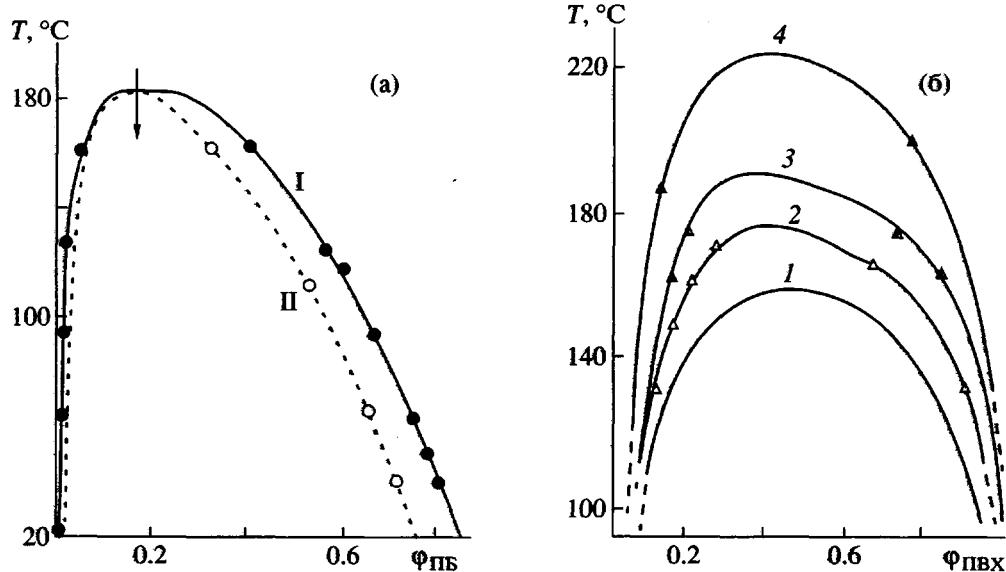


Рис. 12. Диаграмма фазового состояния систем ПБ ( $M = 3.04 \times 10^4$ ) – диэтилфталат [48] (а) и ПВХ (С-70) – СКН [20] (б). а: I – бинодаль, полученная методами ЯМР-диффузионного затухания и интерференцией; II – спинодаль, рассчитанная по температурной зависимости коэффициента взаимодиффузии (см. рис. 19); б: 1 – СКН-50 ( $M = 5000$ ); 2 – СКН-40 ( $M = 5000$ ); 3 – СКН-30 ( $M = 3200$ ); 4 – СКН-26 ( $M = 3200$ ). Кривые получены оптической интерферометрией, точки – ДСК.

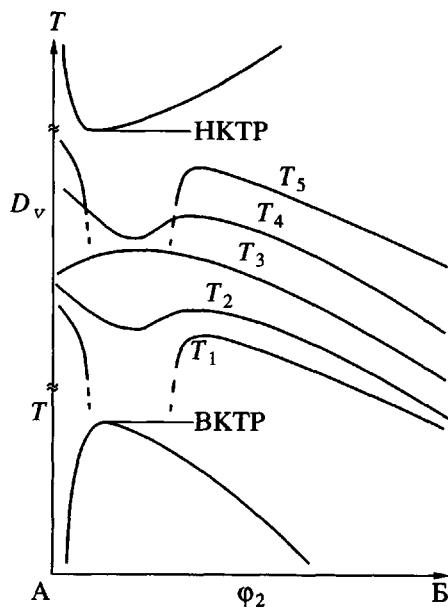


Рис. 13. Схема изменения концентрационных зависимостей коэффициентов диффузии при движении фигуративной точки от ВКТР к НКТР.  $T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$ .

с изменением термодинамического сродства компонентов, что адекватно удаленности фигуративной точки системы от критического состояния, но и зависимость между энергиями активации взаимодиффузии  $E_V$ , самодиффузии  $E^*$  и теплотой смешения  $\Delta H_{cm}$  компонентов диффузионной пары

$$\frac{E_V}{E^*} \approx 1 + \frac{\Delta H_{cm}}{\Delta H_{ исп}}, \quad (5)$$

где  $\Delta H_{ исп}$  – теплота испарения растворителя.

Теоретической основой для расчета химических потенциалов компонентов в растворах является уравнение [14, 24]

$$D_V \approx D_i^* \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \phi_i} = D_i^* \frac{\Phi_i}{RT} \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial \Phi_i}, \quad (6)$$

где  $\Phi_i$  – объемная доля диффузанта,  $a_i$  – его активность,  $\mu_i$  – химический потенциал компонента,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Из уравнения (6) следует, что

$$\Delta \mu_i = RT \int_0^1 \frac{D_V}{D_i^*} d(\ln \phi_i) \quad (7)$$

Таким образом, используя экспериментально полученные значения коэффициентов взаимодиффузии и парциальных коэффициентов самодиффу-

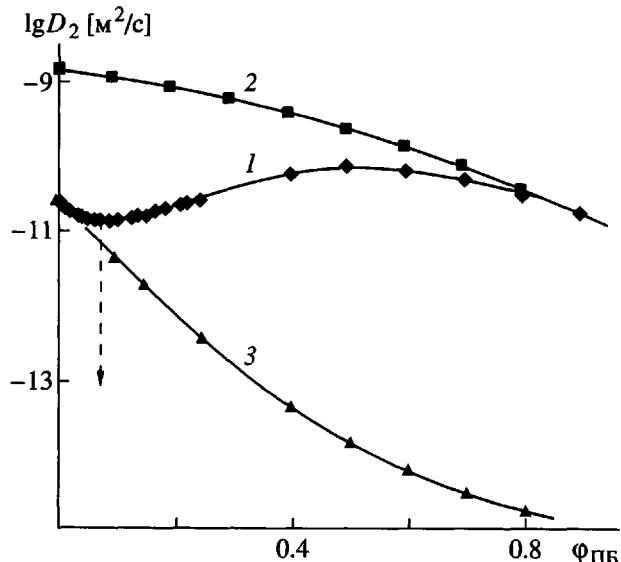


Рис. 14. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии (1) и самодиффузии циклогексана (2) и ПС (3) при  $40^\circ\text{C}$ . Стрелка показывает положение ВКТР.

зии, можно рассчитать значения химического потенциала диффузанта. Далее, применяя стандартные термодинамические подходы [53] можно получить значения химического потенциала полимерного компонента и соответственно свободной энергии смешения со всеми вытекающими из этого возможностями термодинамического анализа системы.

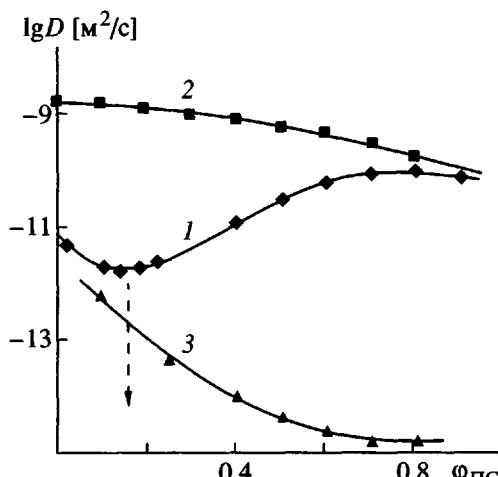


Рис. 15. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии (1) и самодиффузии диэтилфталата (2) и ПБ (3) при  $90^\circ\text{C}$ .  $M_{ПБ} = 3.04 \times 10^4$ . Стрелка показывает положение ВКТР.

Специфика данной методики определения термодинамических характеристик состоит в том, что в диффузионных экспериментах могут быть получены парциальные коэффициенты самодиффузии как низкомолекулярного, так и высокомолекулярного компонента. А это, в свою очередь, означает, что по уравнению (7) можно рассчитать как  $\Delta\mu_1$ , так и  $\Delta\mu_2$ . Кроме того, эта методика в отличие от сорбционных и газохроматографических методов, не имеет ограничений по летучести компонентов и может быть использована и используется при анализе систем олигомер–полимер и полимер–полимер [15, 16].

В работе [48] проведена оценка согласованности результатов, полученных различными методами для систем ПС–декалин, ПС–циклогексан, ПБ–диэтилфталат. Определяли значения термодинамических поправок:  $\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial\phi_i}\right)^{\chi}$  (из известной температурно-концентрационной зависимости  $\chi$  по уравнению Аллена),  $\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial\phi_i}\right)^d$  (из соотношения между коэффициентами  $D_i^*$  и  $D_V$ ) и  $\left(\frac{\partial\mu_i}{\partial\phi_i}\right)^L$  (из величин избыточного рэлеевского светорассеяния, экстраполированного на нулевой угол  $R_{\theta=0}$ , по методу Схолте):

$$\begin{aligned} \frac{\partial\mu_1}{\partial\phi_2} &= RT \left[ \frac{2\pi^2}{N_A\lambda^4} \left( \frac{\partial n}{\partial\phi_2} \right)^2 \frac{\Phi_2}{\rho R_{\theta=0}} + \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_w} \right] \\ \frac{\partial\mu_2}{\partial\phi_2} &= RT \left[ \frac{2\pi^2}{N_A\lambda^4} \left( \frac{\partial n}{\partial\phi_2} \right)^2 \frac{1-\Phi_2}{\rho R_{\theta=0}} + \frac{1-\Phi_2}{\Phi_2} \left( \frac{1}{M_n} - \frac{1}{M_w} \right) \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где  $\lambda$  – длина волны падающего света,  $\rho$  – плотность растворов,  $\partial n/\partial\phi_2 = 0.12$  инкремент коэффициента преломления раствора [54, 55].

На рис. 16 представлены корреляционные диаграммы для значений термодинамических поправок  $\partial\mu_1/\partial\phi_1$  и  $\partial\mu_2/\partial\phi_2$ , определяемых различными методами. Как видно, значения  $\partial\mu_1/\partial\phi_1$ , рассчитанные из термодинамических и диффузионных данных, хорошо коррелируют между собой: коэффициент корреляции равен 0.97–0.98.

В сочетании с опубликованными ранее данными [14] приведенные результаты свидетельствуют о корректности термодинамических характеристик, получаемых из диффузионных – кинетических экспериментов.

Из общих термодинамических соображений следует, что в любой точке границы устойчивости (критической точке растворения) и на границе лабильных растворов в двухфазной области

$$\left( \frac{\partial\Delta\mu_i}{\partial\phi_i} \right)_{\Phi_{kp}, T_{kp}} = 0 \quad (9)$$

$$\left( \frac{\partial^2\Delta\mu_i}{\partial\phi_i^2} \right)_{\Phi_{kp}, T_{kp}} = 0, \quad (10)$$

а следовательно  $(D_V)_{kp} = 0$ . Это свойство коэффициента взаимодиффузии используется для оценки положения спинодальной кривой, как показано на рис. 17. Таким образом, диффузионные подходы позволяют построить для систем с аморфным расслоением бинодальные кривые, определить положение спинодали и область гетерофазных флюктуаций, получить информацию о термодинамических потенциалах смешения компонентов. Из анализа литературы последних лет следует, что эта концепция экспериментального исследования полимерных систем достаточно активно разрабатывается различными группами исследователей.

И наконец, используя классическое выражение Флори–Хаггинса для свободной энергии смешения полимерного раствора, легко получить уравнения, связывающие коэффициенты взаимодействия самодиффузии с парным параметром взаимодействия Флори–Хаггинса:

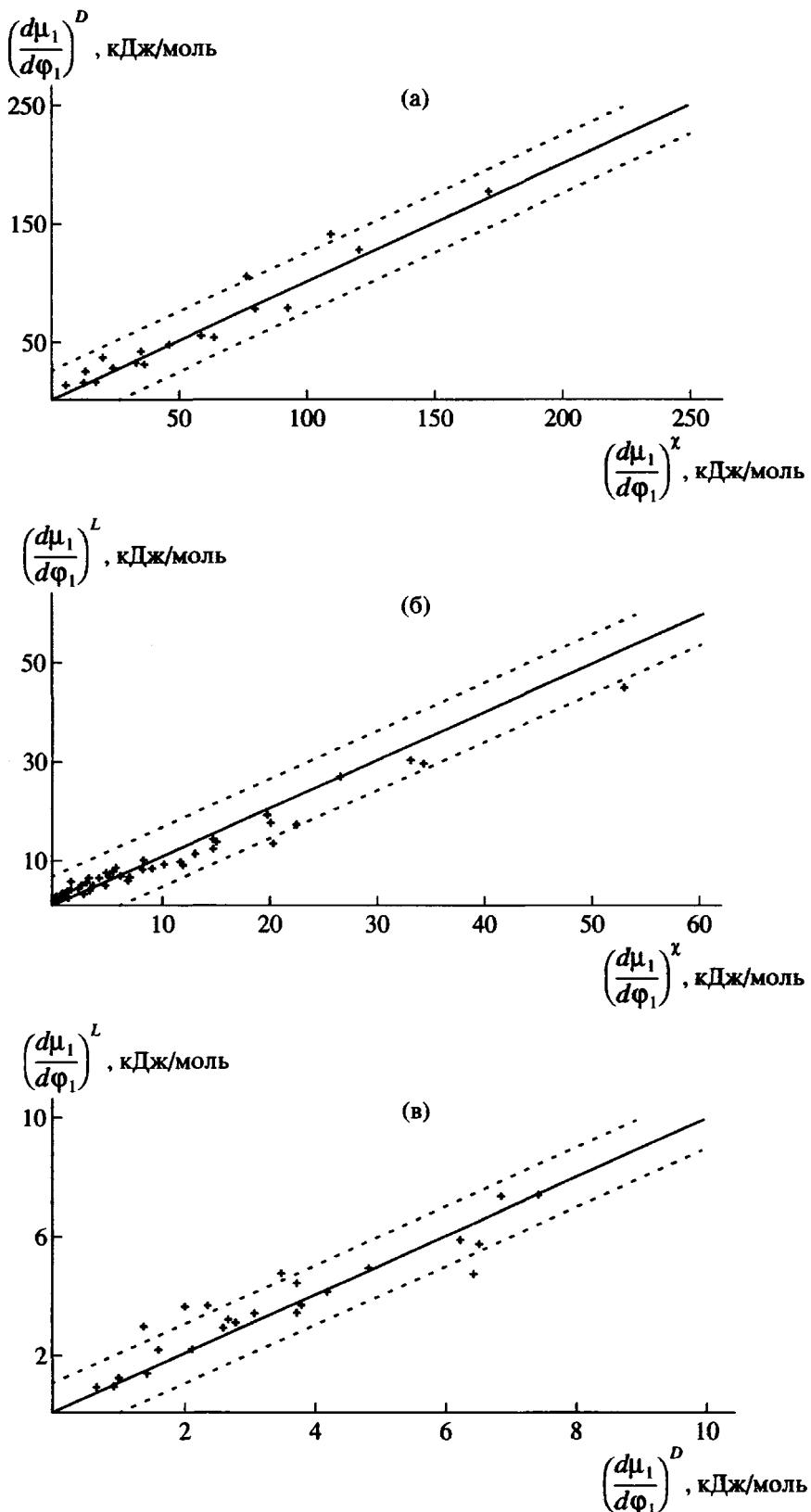
$$D_V = D_{1,\phi}^* [1 - (1 - n^{-1})\Phi_2 - 2\chi\Phi_1\Phi_2] \quad (11)$$

$$D_V = D_{2,\phi}^* [1 - (1 - n)\Phi_2 - 2n\chi\Phi_1\Phi_2] \quad (12)$$

Это позволяет прогнозировать концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии [14], рассчитывать по коэффициентам взаимодиффузии парциальные коэффициенты самодиффузии и, располагая информацией о диффузионных константах, определять  $\chi$ . На рис. 18 приведена корреляционная зависимость между парными параметрами взаимодействия для различных полимерных систем, полученными из диффузионных данных и данных по статической сорбции. Можно видеть хорошее количественное согласие между ними.

Уравнения (11) и (12) могут быть существенно упрощены в случае полимеров достаточно большой ММ, когда  $n \gg 1$ . Тогда уравнение принимает вид

$$D_V = D_{1,\phi}^* (1 - \Phi_1 - 2\chi\Phi_1\Phi_2), \quad (13)$$



**Рис. 16.** Корреляционные зависимости для значений термодинамических поправок растворителя, определенных методами взаимодиффузии и рассчитанных по параметру  $\chi$  (а), светорассеяния и рассчитанных по параметру  $\chi$  (б), светорассеяния и взаимодиффузии (в) в системе ПС – декалин.  $M_{\text{ПС}} = 3 \times 10^6$ . Декалин – 50% транс-изомера.

а при  $\phi_1 \rightarrow 1$  для относительного коэффициента диффузии  $D_1 = \frac{D_V}{(1 - \phi_1)}$  получаем окончательное выражение для оценки параметра Флори–Хаггинаса в области концентрированных растворов

$$\left(\frac{D_1}{D_1^*}\right)_{\phi_1 \rightarrow 1} = 1 - 2\chi \quad (14)$$

Здесь  $D_1^*$  – коэффициент самодиффузии низкомолекулярного компонента.

### КИНЕТИКА СОРБЦИИ И ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Хорошо известно, что массоперенос является комплексным понятием и в зависимости от специфики процесса его связывают либо с кинетикой проницаемости, либо с установлением сорбционного равновесия (кинетика сорбции и набухания), либо с растворением приведенных в контакт двух фаз, либо с перераспределением компонентов внутри материала. Все эти процессы достаточно подробно описаны для однофазных систем [56]. Однако в практике полимерного материаловедения наиболее распространены многофазные, многокомпонентные материалы – наполненные (газонаполненные) полимеры, смеси полимеров, блок-сополимеры и т.д. Информация об особенностях и механизмах течения процессов массопереноса в таких средах ограничена, а при их анализе чаще всего используются формальные уравнения, заимствованные из теории электропроводности гетерогенных сред [57, 58]. Так, например, при расчете эффективной проницаемости смеси  $P_{cm}$  используется соотношение [57]

$$\frac{P_{cm}}{P_m} \approx \frac{\Phi_m}{1 + (L/2W)\Phi_d}, \quad (15)$$

где  $P_m$  – проницаемость полимера матрицы;  $\Phi_m$  и  $\Phi_d$  – объемная доля матрицы и дисперсной фазы;  $L$  и  $W$  – длина и ширина частицы дисперсной фазы, которые характеризуют извилистость  $\tau$  траектории диффундирующей молекулы:

$$\tau \approx 1 + (L/2W)\Phi_d \quad (16)$$

Для слоевых дисперсных материалов, образованных двумя фазами 1 и 2, модель с последовательным расположением слоев (нормально диффузионному потоку) характеризуется проницаемостью

$$P_{cm} = P_1 P_2 / (\Phi_1 P_2 + \Phi_2 P_1), \quad (17)$$

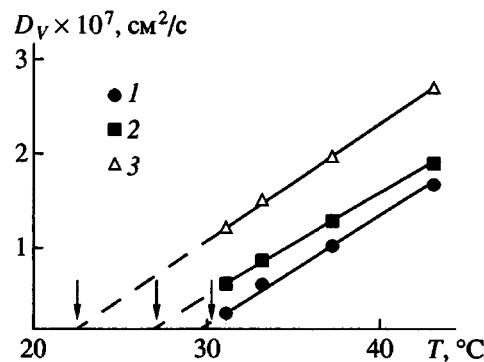


Рис. 17. Температурная зависимость коэффициентов взаимодиффузии в системе ПС – циклогексан. Состав системы 8.5 (1), 15.5 (2) и 23.5 об.% ПС (3). Стрелками отмечено положение спинодальных точек.

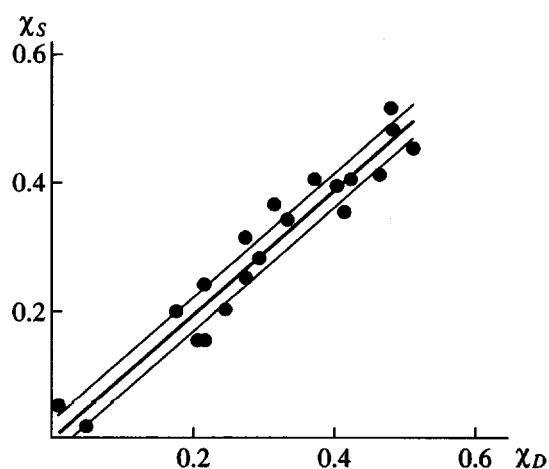


Рис. 18. Корреляционная зависимость между парными параметрами взаимодействия, рассчитанными по результатам статической сорбции  $\chi_s$  и взаимодиффузии  $\chi_D$  для различных систем полимер–растворитель.

а модель с параллельным расположением (вдоль диффузионного потока) –

$$P_{cm} = P_1 \Phi_1 + P_2 \Phi_2, \quad (18)$$

Здесь  $P_1$  и  $P_2$  – проницаемости фаз,  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  – их объемные доли, пропорциональные толщине каждого слоя. Для описания проницаемости композитов со сферическими частицами дисперсных фаз используется соотношение [57]

$$P_{cm} = P_1 \left[ \frac{P_2 + 2P_1 - 2\Phi_2(P_1 - P_2)}{P_2 + 2P_1 + \Phi_2(P_1 - P_2)} \right] \quad (19)$$

или эмпирическое соотношение [59]

$$\ln(P_{cm}) = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad (20)$$

Несмотря на то, что представленные выше уравнения достаточно широко используют при интерпретации процессов проницаемости смесей полимеров, существенно большую информацию о механизме массопереноса в таких средах несут не средние или эффективные коэффициенты проницаемости или диффузии, а нестационарные стадии кинетики проницаемости и установления сорбционного равновесия между внешней фазой низкомолекулярного компонента и гетерогенной диффузионной средой – материалом [60].

С точки зрения кинетики сорбции низкомолекулярных веществ, полимерные системы можно классифицировать по нескольким признакам.

1. Отношение фаз к растворителю<sup>4</sup>: сорбат может быть либо селективным по отношению к одной из фаз системы, либо общим.

2. Геометрические характеристики гетерогенной системы: размер и форма фаз (можно выделить микрофазы ( $R < 50$  нм) и макрофазы ( $R \geq 1000$  нм)).

3. Взаимное расположение фаз: либо структура типа матрица – включение, либо – типа множественных эмульсий или взаимопроникающих фазовых структур.

4. Физическое состояние полимеров в условиях проведения процесса: стекло–эластомер, стекло–стекло, эластомер–эластомер и т.д.

5. Склонность фаз к их пластификации сорбатом на различных участках изотермы сорбции.

В рамках этого подхода полимерные системы, на примере которых в дальнейшем будет рассматриваться специфика процессов массопереноса, относятся к: двухфазным смесям типа стекло–стекло, если процесс диффузии проводится при нормальных условиях (ацетат целлюлозы (АЦ)–ПВА, ПВХ–ПММА, ПВХ–целлюлоза); двухфазным смесям стекло–эластомер (ПММА–ПБМА, ПВХ–ПБ, полиарилат–ПДМС, ПС–ПБ).

Одновременно смеси ПС–ПБ и ПДМС–полиарилат являются макрогетерогенными, а блок-сополимеры на их основе (дивинилстирольный эластопласт и Силар) – микрогетерогенными и т.д.

Многочисленные экспериментальные исследования кинетики сорбции различных по химической природе пенетрантов показывают, что наиболее сложные и многообразные ситуации возникают

при анализе процессов массопереноса в гетерогенных полимерных сорбентах в случае общего растворителя, т.е. когда в процессе установления сорбционного равновесия одновременно участвуют и дисперсная фаза и дисперсионная среда, а скорость достижения локального сорбционного равновесия в каждой из них различна.

На рис. 19 приведены типичные кинетические кривые сорбции ацетона и ТГФ макрогетерогенными сорбентами ПММА–ПБМА и ПВХ–ПБ. Видно, что если дисперсионной средой является эластомер, а дисперсной фазой – стеклообразный полимер, то кинетические кривые сорбции при малых активностях сорбатов ( $p/p_0 < 0.40$ ) имеют ярко выраженный псевдоэкспоненциальный или двустадийный характер. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по начальному ( $\gamma < 0.4$ ) и конечно-му ( $\gamma > 0.7$ ) участкам таких кривых отличаются на два и более десятичных порядка. Здесь  $\gamma$  – степень заполнения смесевого сорбента пенетрантом. Как показано на рис. 20, для этих условий различие коэффициентов диффузии пенетрантов в гомополимерах достигает наибольших значений.

По мере возрастания активности паров, что адекватно увеличению степени насыщения дисперсной фазы и дисперсионной среды молекулами сорбата, их пластификации и, как следствие, росту и сближению коэффициентов диффузии, отмеченные аномалии кинетических кривых вырождаются и процесс установления сорбционного равновесия при всех последующих  $p/p_0 > 0.5$  становится нормальным – “фиксовским”, т.е. макрогетерогенная система (а данные светорассеяния подтверждают, что фазовое состояния сорбента не меняется) описывается одним эффективным коэффициентом диффузии.

При обращении фаз, когда дисперсионной средой становится стеклообразный полимер, а дисперсной фазой – эластомер, кинетические кривые сорбции обладают всеми типами аномалий, характерными как для стеклообразных полимеров, так и для однофазных стеклообразных смесей полимеров, например НЦ–ПВА (рис. 21). При этом эластомерная дисперсная фаза никоим образом не проявляет себя на кинетических кривых ни при малых, ни при высоких значениях  $p/p_0$ , когда локальные коэффициенты диффузии в обеих фазах сравнимы, а кинетика сорбции фиксовская. Единственный факт, свидетельствующий о присутствии в сорбенте дисперсной эластомерной фазы, – увеличение эффективного коэффициента диффузии (рис. 22).

Особо следует отметить, что если для первой группы сорбентов эластомер–стекло аномалии

<sup>4</sup> Сорбат – пенетрант – диффузант – любое низкомолекулярное вещество.

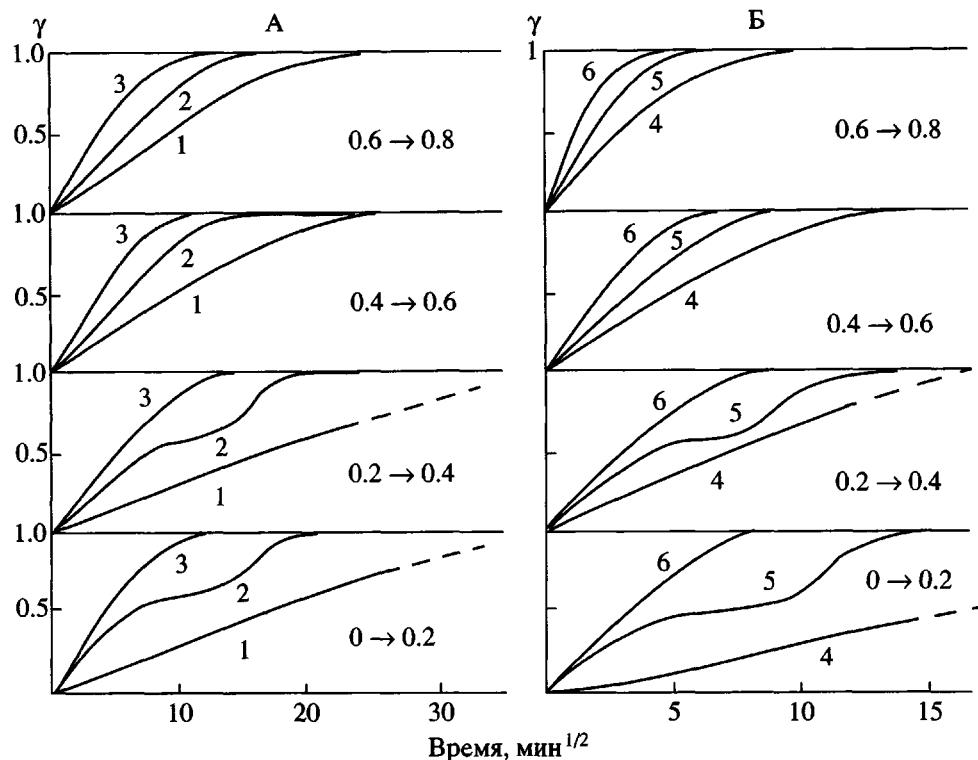


Рис. 19. Кинетические кривые интервальной сорбции ТГФ (А) и воды (Б) ПВХ (1), ПВХ–ПБ (2), ПБ (3), целлюлозой (4), ПВХ + диоктилфталат–целлюлоза (5) и ПВХ + диоктилфталат (6) при 298 К. Соотношение компонентов в смеси 80 : 20.

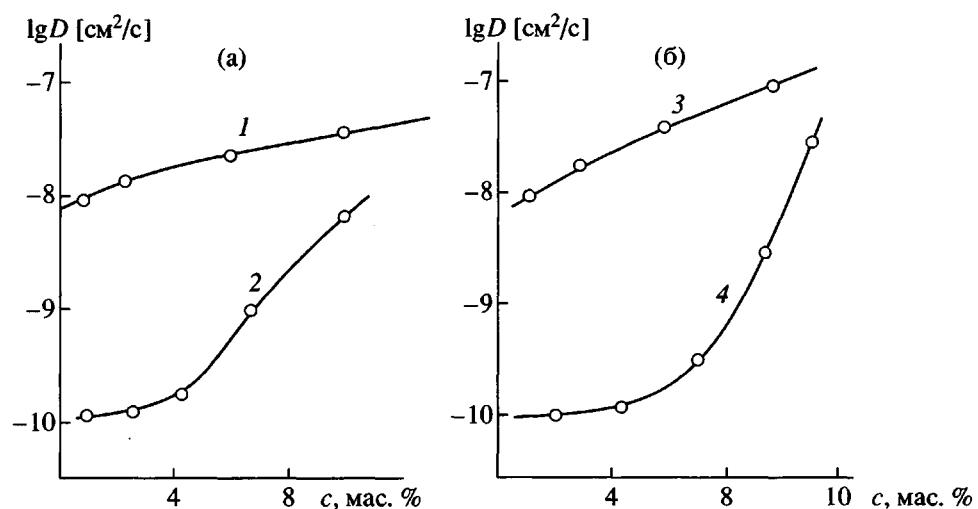


Рис. 20. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии ТГФ (а) и воды (б) в ПБ (1), ПВХ (2), ПВХ + диоктилфталат (3) и целлюлозе (4) при 289 К.

кинетических кривых сорбции воспроизводятся при повторных циклах сорбция–десорбция, то для систем со стеклообразной матрицей этого не наблюдается, что обусловлено релаксационной [61], а не фазовой природой этих аномалий.

Важное дополнение к описанным закономерностям массопереноса дает сравнение кинетических кривых сорбции общего растворителя для систем эластомер–стекло с макро- и микрогетерогенной структурой. Можно видеть (рис. 23), что

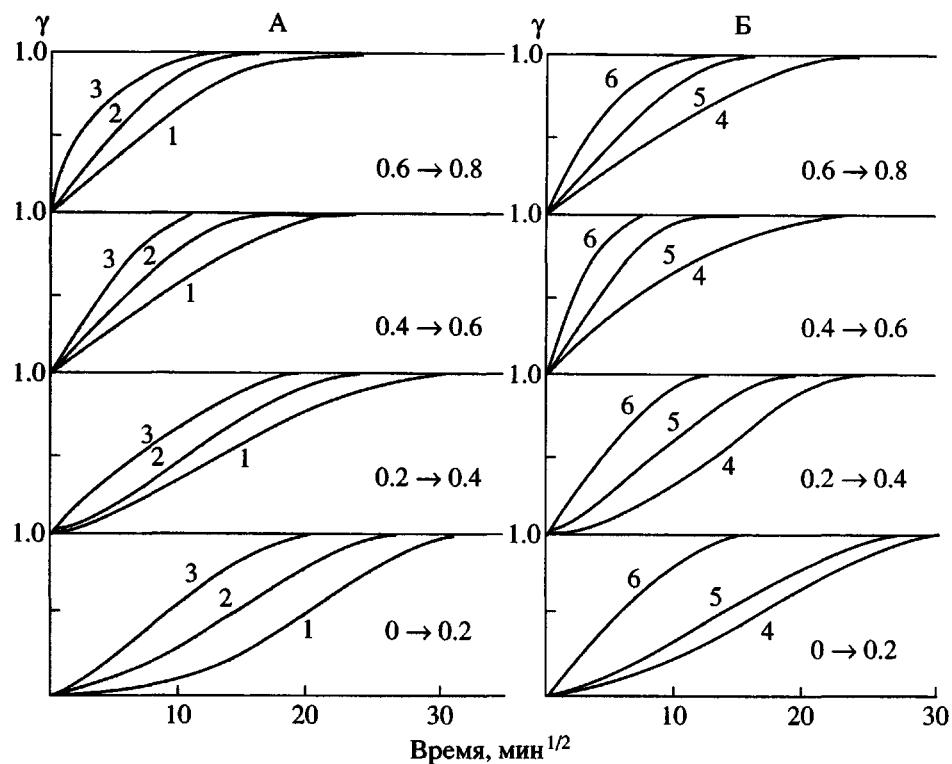


Рис. 21. Кинетические кривые интервальной сорбции ацетона АЦ (1), АЦ-ПВА (2), ПВА (3), НЦ (4), НЦ-ПВА (5), ПВА (6) при 298 К. Соотношение компонентов в смеси 80 : 20.

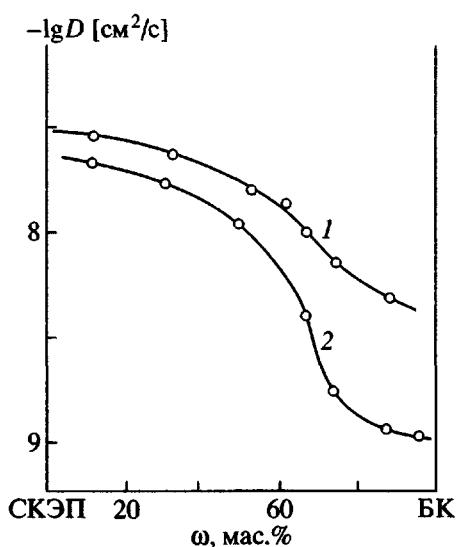


Рис. 22. Зависимость коэффициентов диффузии метана (1) и воды (2) от состава смеси СКЭП–бутилкаучук (БК) при 298 К.

для макрогетерогенных систем (включения поликарилата в матрице полидиметилсилоксана или полистирола в полибутадиене) наблюдаются традиционные аномалии кинетики сорбции. В микрогетерогенных системах – блок-сополимерах на

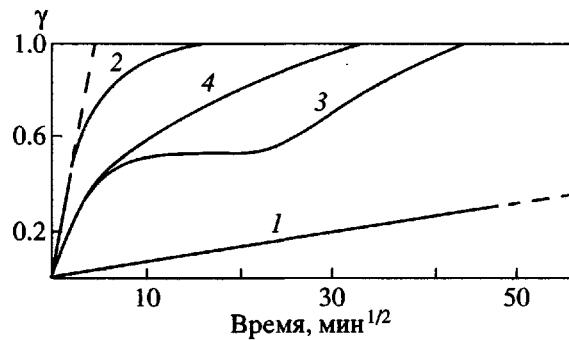


Рис. 23. Кинетические кривые сорбции паров хлороформа ( $p/p_0 = 0.5$ ) полиакрилатом (1), ПДМС (2), их смесью 50 : 50 (3) и блок-сополимером 50 : 50 типа Силар (4) при 298 К.

основе тех же гомополимеров, когда размер дисперсных фаз достигает нескольких нанометров, эти эффекты выражены крайне слабо. Для таких систем аномалии кинетических кривых типа псевдонормальная или двустадийная сорбция наблюдаются только в том случае, если разница в коэффициентах диффузии  $\Delta D$  сорбата в гомополимерах достигает четырех–шести десятичных порядков, что реализуется далеко не во всех системах и не для всех пенетрантов. Как показано на рис. 24, для газов,



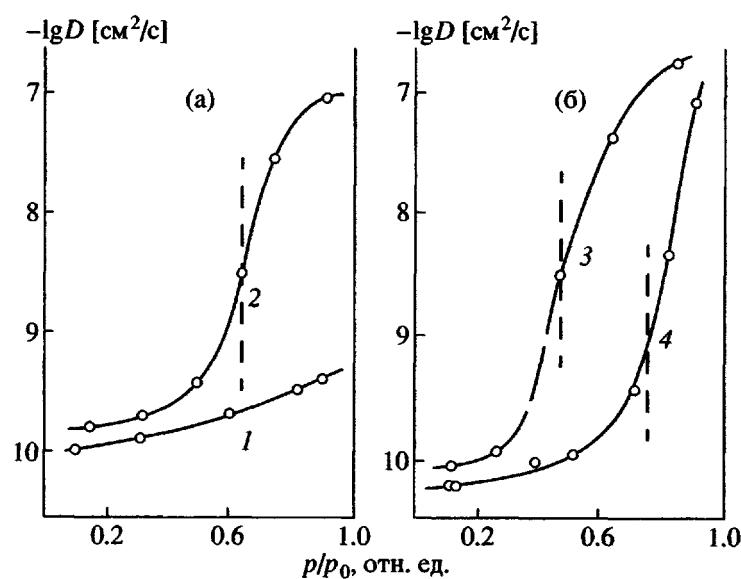
**Рис. 24.** Разница в коэффициентах диффузии пентрантов в системах ПДМС–полиацетат (I), ПС–ПБ (II), СКЭП–БК (III) от их молекулярной массы при 298 К: 1 – водород, 2 – метан, 3 – этан, 4 – кислород, 5 – диоксид углерода, 6 – гексан, 7 – бензол, 8 – дибутилфталат (ДБФ), 9 – диоктилфталат, 10 – вода.

воды, мономеров и растворителей с  $M < 100$  г/моль приведенные величины  $\Delta D$  маловероятны. Именно этим можно объяснить тот факт, что при описании диффузии низкомолекулярных пентрантов в гетерогенных средах используется традици-

онная фиковская модель для эквивалентной однофазной матрицы с эффективным единственным коэффициентом  $D_{\text{эфф}}$ .

Накопленный в настоящее время экспериментальный материал позволяет утверждать, что чем меньше размеры дисперсных фаз, тем больше должна быть разница в значениях локальных коэффициентов диффузии сорбата в дисперсной фазе и дисперсионной среде, чтобы аномалии кинетики установления сорбционного равновесия в гетерогенных системах были бы явными и воспроизводимыми.

Для смесей полимеров, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых при малых значениях  $p/p_0$  находятся в стеклообразном состоянии, описанные выше тенденции кинетики установления сорбционного равновесия сохраняются. Специфика этих сорбционных сред проявляется в смещении значений  $p/p_0$ , при которых появляются воспроизводимые аномалии кинетических кривых типа псевдоэкспоненциальная или двустадийная сорбция при повторных циклах сорбция — десорбция, в область средних величин  $p/p_0 > 0.4$ . Как показано на рис. 25, именно в этой области составов за счет различной скорости пластификации дисперсной фазы и дисперсионной среды наблюдается наибольшее расхождение в значениях локальных коэффициентов диффузии. При дальнейшем возрастании активности пара  $p/p_0$  (что адекватно увеличению содержания растворителя в системе и, как следствие, пластификации фаз) происходит



**Рис. 25.** Зависимость коэффициента диффузии паров воды (а) и ацетона (б) в ПВХ (1), целлюлозе (2), ПВА (3) и АЦ (4) от активности пара при 298 К.

описанный выше постепенный переход к нормальным фиковским кривым сорбции.

Наконец, для смесей эластомер–эластомер в связи с близостью абсолютных значений локальных коэффициентов диффузии в дисперсную fazу и дисперсионную среду во всем диапазоне активностей паров пенетрантов наблюдается нормальная фиковская сорбция. Массоперенос в этих средах, как правило, описывается в рамках эквивалентной однофазной модели, а информацию о специфических особенностях диффузии и проницаемости, связанных со структурной и фазовой организацией образцов и материалов, получают из анализа эффективных средних коэффициентов диффузии или проницаемости [14, 57, 62].

Кинетика сорбции в смесях полимеров, в которых диффузант селективно растворяет один из гомополимеров, но не имеет термодинамического сродства ко второму гомополимеру, отличается от кинетики сорбции общего растворителя. Очевидно, что при сорбции такого растворителя одна из фаз становится непроницаемой и система полимер–полимер проявляет себя как система полимер–наполнитель<sup>5</sup> с тем отличием, что наполнитель имеет органическую полимерную природу. Если в таких смесях дисперсионной средой является эластомер, который имеет сродство к растворителю, то кинетика сорбции является нормальной фиковской. В этом случае, так же как в кристаллических полимерах, коэффициенты диффузии и проницаемости трактуются в рамках модели изменения трансляционного пути диффундирующей молекулы, а проницаемость смеси описывается с учетом функции извилистости уравнениями (15)–(17).

Необычным становится поведение такой системы при увеличении содержания в смеси непроницаемого полимера, когда в системе происходит обращение фаз, и полимер, имеющий термодинамическое сродство к диффузанту, становится дисперсной fazой, а непроницаемый компонент – матрицей. В этом случае матрица “капсулирует” проницаемую (доступную для сорбата) fazу, и вся система полимер–полимер становится непроницаемой для диффузанта. Такое явление можно наблюдать только для систем полимер–полимер. Именно такое поведение отличает смесь полимер–полимер от системы полимер–неорганический наполнитель, в которой наполнитель ни при каких условиях не может образовать сплошную матрицу.

Таким образом, при описании процессов массопереноса в смесях полимеров в самом общем

случае следует говорить о спектре локальных коэффициентов диффузии, характеризующих последовательное заполнение дисперсионной среды (I) и дисперсной fazы (II). Этот механизм в явном виде проявляется лишь в случае большой разницы в значениях  $D_I \ll D_{II}$ , а точнее – величин  $L^2/D_I$  и  $R^2/D_{II}$ . Здесь  $L$  и  $R$  – размеры дисперсионной среды (материала) и дисперсной fazы соответственно.

При несоблюдении этих условий, т.е. когда  $D_I \approx D_{II}$  или  $D_I > D_{II}$ , либо  $L^2/D_I \approx R^2/D_{II}$ , гетерогенная система с той же фазовой структурой характеризуется эффективным коэффициентом диффузии. По своему значению  $D_{\text{эфф}}$ , как правило, занимает промежуточное положение между  $D_I$  и  $D_{II}$ .

Наиболее последовательно и корректно диффузионные свойства двухфазных полимерных систем и, в частности, смесей полимеров, рассматриваются в рамках представлений о массопереносе в сорбентах с бидисперсной структурой [63, 64]. Описанная выше особенность таких систем, обе fazы которых одновременно участвуют в процессе сорбции и диффузии, учитывается в модели введением трех времен диффузационной релаксации –  $T$ ,  $\tau$  и  $T_{\text{эфф}}$ .  $T$  и  $\tau$  характеризуют установление сорбционного равновесия в дисперсионной среде и дисперсной fazе соответственно ( $T = \frac{L^2}{D_I} \Gamma$ ;  $\tau = kR^2/D_{II}$ ),  $T_{\text{эфф}}$  – время диффузационной релаксации дисперсной системы в целом ( $T_{\text{эфф}} = T + \tau$ ). Здесь  $\Gamma$  – константа Генри;  $k$  – постоянная, связанная с морфологией<sup>6</sup> fazовых образований. Отсюда следует простое выражение для эффективного коэффициента диффузии

$$\frac{l}{D_{\text{эфф}}} = \frac{l}{D_I} + \frac{kR^2}{\Gamma L^2 D_{II}} \frac{l}{D_I}. \quad (21)$$

Очевидно, что в рамках этого подхода возможны три случая: 1)  $T < \tau$ ; 2)  $T \gg \tau$ ; 3)  $T \approx \tau$ .

Первому случаю ( $T < \tau$ ) соответствует двустадийный характер процесса: быстрая стадия поглощения паров растворителя дисперсионной средой и медленная – дисперсной fazой. В этом случае наблюдается либо псевдонармальная, либо двустадийная кинетика сорбции. Наиболее ярко это проявляется в газонаполненных системах со сквозной системой транспортных каналов, т.е. находящихся в области перколяционного перехода

<sup>5</sup> Имеется ввиду наполнитель неорганической природы – порошки и волокна металлов, оксидов, минералов, стекла и т.п.

<sup>6</sup> Сфера, цилиндр, пластина и т.п.

да [65]. Ситуация  $T \ll \tau$  характеризует систему сорбент–селективный сорбат.

Второй случай ( $T \gg \tau$ ) демонстрирует нормальную сорбцию, причем кинетика процесса определяется кинетикой сорбции по дисперсионной среде смеси полимеров.

Наконец, если  $T \approx \tau$ , то независимо от фазового состава сорбента кинетика сорбции будет описываться единым коэффициентом  $D_{\text{эфф}}$ .

На основании этих представлений становится понятной эволюция кинетических кривых сорбции в двухфазных гетерогенных системах при изменении концентрации поглощенного диффузанта, размеров фазовых включений, селективности пенетранта, структуры материалов.

В рамках этой модели уравнения массопереноса в бидисперсных гетерогенных полимерных системах имеют вид

$$m \frac{\partial c}{\partial t} = m D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k(\gamma c - a) \quad (22)$$

$$(1-m) \frac{\partial c}{\partial t} = (1-m) D_a \frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + k(\gamma c - a) \quad (23)$$

$$\begin{aligned} c(0, t) &= c_0, \quad a(0, t) = \gamma c_0, \quad a(l, t) = c(l, t) = 0 \\ a(x, 0) &= c(x, 0) = 0, \quad 0 \leq x \leq l, \end{aligned} \quad (24)$$

где  $m$  – содержание дисперсной фазы,  $l$  – ее толщина,  $c$  и  $a$  – локальные концентрации диффузанта в дисперсной фазе и дисперсионной среде,  $D_i$  и  $D_a$  – коэффициенты диффузии в дисперсионной среде и дисперсной фазе соответственно,  $k$  – осредненная константа скорости массообмена диффузантом между дисперсионной средой и дисперсной фазой.

Решение этих уравнений применительно к проницаемости показало [63], что при больших временах  $t \rightarrow \infty$ , т.е. на стационарной стадии процесса, зависимость потока на выходе из мембранны  $M$  от  $t$  аппроксимируется прямой линией

$$M_{(t \rightarrow \infty)} = \frac{m D_i + (1-m) D_a}{l} c_0 (t - t_1) \quad (25)$$

При экстраполяции ( $t \rightarrow 0$ ) эта прямая в полном соответствии с разработанными ранее концепциями и полученным экспериментальным материалом [56] не выходит к началу координат, а пересекает ось времени при значениях

$$t_1 \equiv \theta = \frac{l^2(m + \gamma(1-m))}{6(D_i m + \gamma(1-m)D_a)}, \quad (26)$$

а ось ординат при

$$M_{(t \rightarrow \infty)} = \frac{1}{6}(m + \gamma(1-m))c_0 \quad (27)$$

Здесь  $\theta$  – время запаздывания по Барреру.

Уравнения (25)–(27) являются более общими, чем соотношение Дайнеса–Баррера. Они весьма удовлетворительно описывают полученную совокупность экспериментальных данных. Так, из выражения (26) следует, что протяженность нестационарной стадии процесса проницаемости является функцией более проницаемой фазы пористости мембранны, ее сорбционной емкости по диффузанту, соотношения между коэффициентами диффузии по поровому пространству и полимерному материалу. Естественно, что в общем случае при рассмотрении  $(\partial M / \partial T)_{t \rightarrow \infty}$  или  $\partial \theta / \partial T$  следует ожидать достаточно сложной температурной зависимости указанных параметров процесса, которая лишь в первом приближении при определенных соотношениях между  $D_i$ ,  $D_a$  и  $\sigma$  может аппроксимироваться степенной или экспоненциальной функцией.

Эффективность бидисперсной модели массопереноса в гетерогенных системах связана не только с аналитической силой, но и с возможностью решения обратных задач – получения информации о характерных размерах дисперсных фаз и дисперсионной среды и их локальных коэффициентах диффузии. Ранее в работах [14, 66–68] описан метод анализа кинетических кривых сорбции для бидисперсных сред (гетерогенных полимерных систем, смесей полимеров, блок-сополимеров), базирующийся на методе моментов. В работах [67, 68] предложена более эффективная методика обработки кинетических кривых сорбции и нахождения коэффициентов диффузии в дисперсной фазе и дисперсионной среде по экспериментальным данным. Показано, что практически все виды кинетических кривых сорбции и набухания при различной степени заполнения (активности паров) в случае интервальной методики сорбции могут быть описаны следующими уравнениями:

$$\gamma(t) = 1 - \exp \left\{ -A(\varepsilon) \left( \frac{t}{\tau_i + \tau_a} \right)^{B(\varepsilon)} \right\} \quad (28)$$

или

$$\ln \ln \frac{1}{1-\gamma} = \ln A(\varepsilon) + B(\varepsilon) \ln \frac{t}{\tau_i + \tau_a}, \quad (29)$$

где  $A$  и  $B$  – эмпирические константы. Численное значение этих констант для различных форм образцов (сфера, цилиндр, пластина) приведены

## Уравнения для расчета констант массопереноса в бидисперсной модели

Форма частиц дисперсной фазы	$A(\varepsilon)$	$B(\varepsilon)$
Сфера	$5.8 + 12.8\varepsilon^{0.76}(1 - \varepsilon^{0.76})$	$0.6 + 0.72\varepsilon^{0.76}(1 - \varepsilon^{0.76})$
Цилиндр	$3.9 + 14(1 - 0.94\varepsilon)^{0.65}[1 - (1 - 0.94\varepsilon)^{0.65}]$	$0.6 + 0.46[\varepsilon(1 - \varepsilon)]^{0.63}$
Пластина	$[0.45 - 0.36\varepsilon + 0.082\varepsilon^{15(\varepsilon - 1)}]^{-1}$	$0.6 + 0.82(1 - \varepsilon)^{0.51}[1 - 0.93(1 - \varepsilon)^{0.51}]$

в таблице, а графические зависимости показаны на рис. 26.

Методика обработки экспериментальных данных состоит в следующем. Кинетическую кривую представляют в координатах уравнения (29) и по отрезку, отсекаемому на оси ординат и тангенсу угла наклона прямой (как показано на рис. 26), определяют значения  $A$  и  $B$ , по которым рассчитывают времена диффузионной релаксации. Очевидно, что данная методика позволяет не только прогнозировать по начальному участку кинетической кривой ее конечную часть, но и решать обратную задачу – определять по значениям характерных времен установления сорбционного равновесия размер дисперсных фаз, ответственных за те или иные особенности кинетики массопереноса.

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОСХОДЯЩЕЙ ДИФФУЗИИ

Одним из признаков, выделяющих спинодальный распад лабильных растворов полимеров в специфическую область структурообразования, является так называемая восходящая диффузия, т.е. взаимодиффузия, направленная по градиенту концентрации [69]. Традиционно информацию об “отрицательных” коэффициентах взаимодиффузии получают на основании изучения кинетики спинодального распада методами рассеяния света, нейтронов, рентгеновских лучей [70–72]. При этом, как

правило, исследуют критические составы растворов или расплавов полимеров, перемещая фигурутивную точку через ВКТР (или НКТР). Однако для детализации механизма концентрационных перестроек вблизи фазы, образующейся по спинодальному механизму, представляется необходимым изучить восходящую диффузию не в микро-, а в макромасштабе. В работе [48] показано, что этот случай можно реализовать в диффузионных зонах, когда фазовый сток находится внутри концентрационного градиента.

В системе ПБ–ДБФ путем понижения температуры в диффузионной зоне несколько ниже ВКТР формируется область спинодального распада, которая приводит к макроскопическим изменениям профилей распределения концентрации (рис. 27, 28). Видно, что при наличии градиента концентрации вблизи области стока наблюдаются изменения, связанные с восходящей диффузией по градиенту концентрации, т.е. концентрационный профиль изменяется под влиянием двух конкурирующих процессов – диффузионного размытия профиля и стока вещества в зону спинодального распада. Последний процесс на начальных этапах фазового распада более интенсивный, что формально и приводит к “отрицательной диффузии”. Это иллюстрирует кинетика изменения концентрации на межфазной границе (рис. 29а) и оттока вещества в зону фазового распада (рис. 29б). Обработка результатов показала, что кинетика оттока вещества подчиняется закономерностям, характерным для десорбции из полубесконечного пространства на границу стока [31].

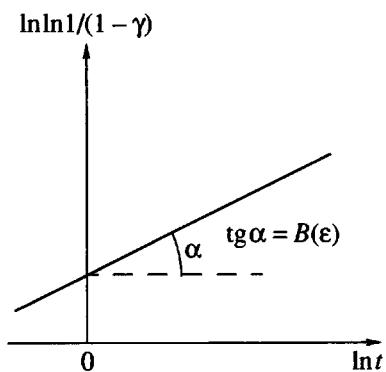


Рис. 26. Схема расчета констант уравнения (29).

Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей представлена на рис. 30. Можно видеть, что и при “отрицательной диффузии” изменение формы концентрационного профиля подчиняется традиционной закономерности  $X_i \sim D_{V,i}(C_i) - t^{1/2}$ . Специфика в одном – угол наклона этих кривых отрицателен. Формально по углу наклона с использованием соотношения ( $X_i \sim D_{V,i}(C_i) - t^{1/2}$ ) были определены значения отрицательных коэффициентов взаимодиффузии, температурные и концентрационные зависимости которых представлены на рис. 31, 32.

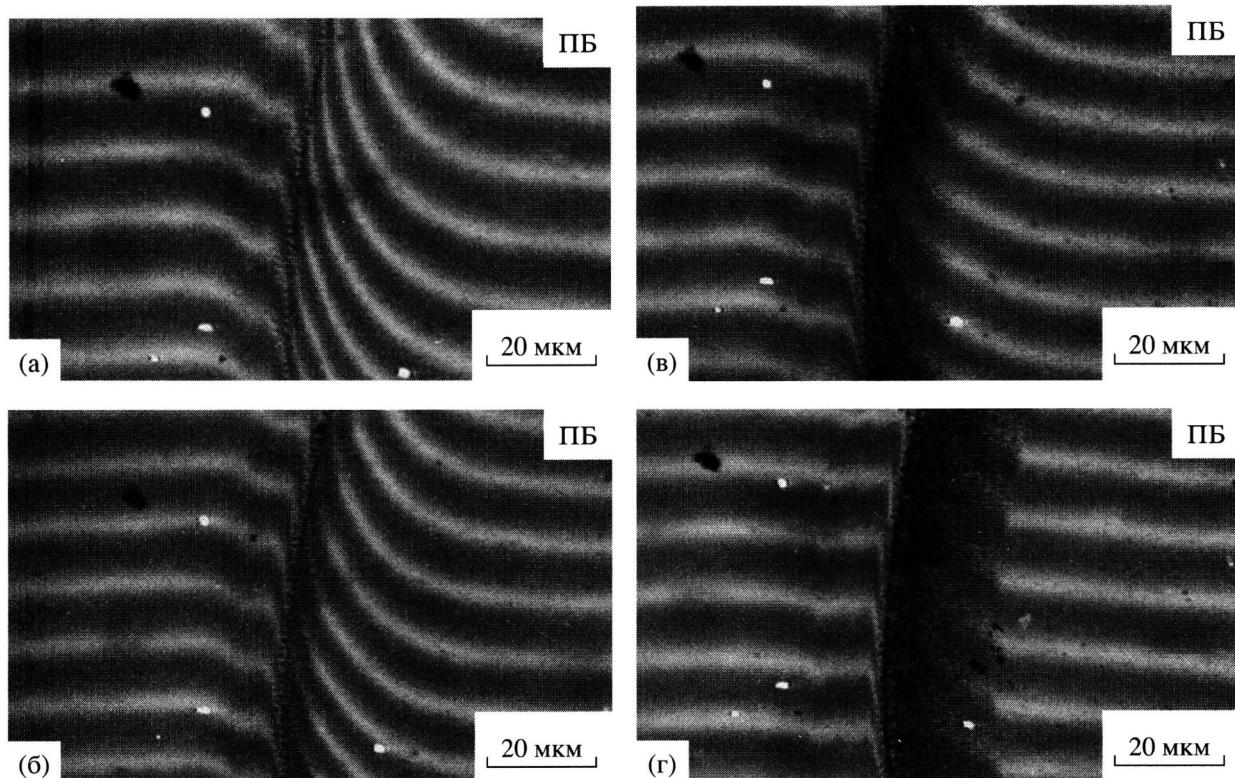


Рис. 27. Фазовый распад в диффузионной зоне в системе ПБ–ДБФ: время распада 70 (а), 210 (б), 410 (в) и 600 с (г);  $M_{\text{ПБ}} = 3.04 \times 10^4$ ; время формирования диффузионной зоны при  $60^\circ\text{C}$  10 мин;  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Интересно отметить, что энергии активации, рассчитанные по температурной зависимости этих коэффициентов диффузии, приближаются к энергиям активации взаимодиффузии, определенным в области стабильных растворов диаграмм фазового состояния. Аналогичные результаты описаны в работах [73–75].

В заключение этого раздела рассмотрим некоторые общие соотношения между экспериментальными данными, полученными в разных зонах диаграмм фазового состояния (рис. 32). Можно видеть, что эффективные коэффициенты диффузии, рассчитанные по кинетике оствальдовского созревания [76] (метастабильная область диаграммы), близки к парциальным коэффициентам самодиффузии макромолекулярного компонента (область истинных растворов). Абсолютные значения эффективных коэффициентов диффузии, измеренных в лабильной области, по порядку величины также соответствуют парциальным коэффициентам самодиффузии растворителей и пластификаторов. Все это означает, что под бинодальной кривой трансляционная подвижность компонентов определяется парциальными значениями коэффициентов самодиффузии, соответствующими составам существующих фаз.

Принципиально иные значения коэффициентов диффузии характерны для расчетов по теории Кана–Хилларда [77]. Это касается не только знака, но и абсолютных величин коэффициентов диффузии.

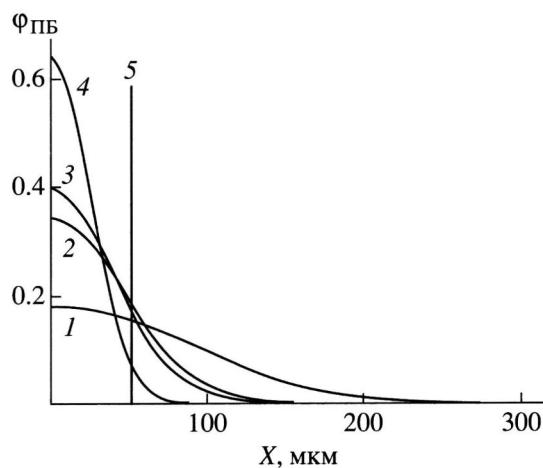


Рис. 28. Кинетика изменения распределения концентрации пластификатора в полимере в системе ПБ–ДБФ ( $M_{\text{ПБ}} = 3.04 \times 10^4$ ). Время разделения 150 (1), 210 (2), 300 (3) и 410 с (4). 5 – отмечено положение зоны спинодального распада.

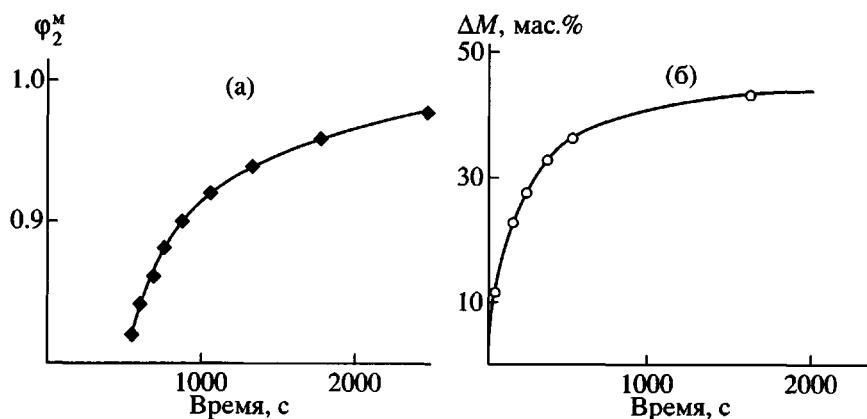


Рис. 29. Кинетика изменения концентрации ДБФ на межфазной границе (а) и оттока вещества в зону фазового распада (б) в системе ПБ–ДБФ.

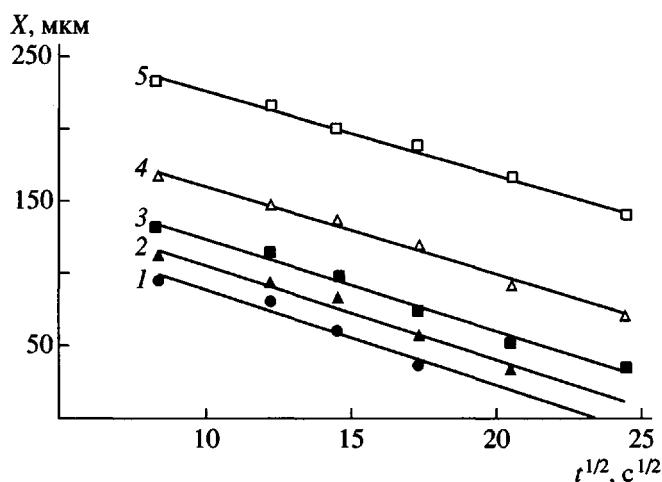


Рис. 30. Движение изоконцентрационных плоскостей в системе, изображенной на рис. 28.

Отмеченные количественные расхождения в значениях коэффициентов диффузии могут быть связаны не только со спецификой обработки модели спинодального распада, и несут более глубокий смысл. Это может быть обусловлено зависимостью коэффициента диффузии от градиента химического потенциала, а значит, и от времени фазового расслоения.

Однако сделанное предположение требует отдельного и детального изучения влияния величины начального градиента химического потенциала на кинетику фазового расслоения. Сложности интерпретации результатов подобных экспериментов связаны не только с выбором скорости охлаждения системы, но и с возможностью попадания фигуративной точки системы в различные зоны диаграммы фазового состояния относительно области обращения фаз. Анализ обобщенных диаграмм по-

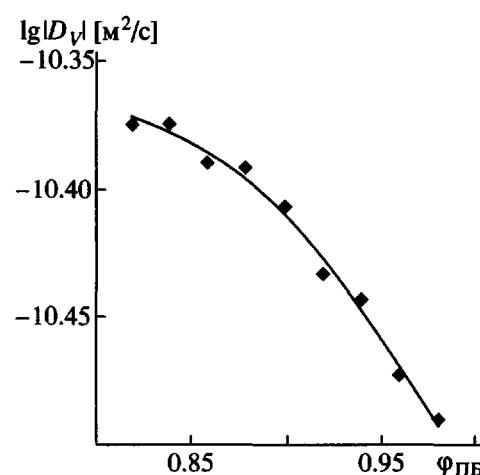
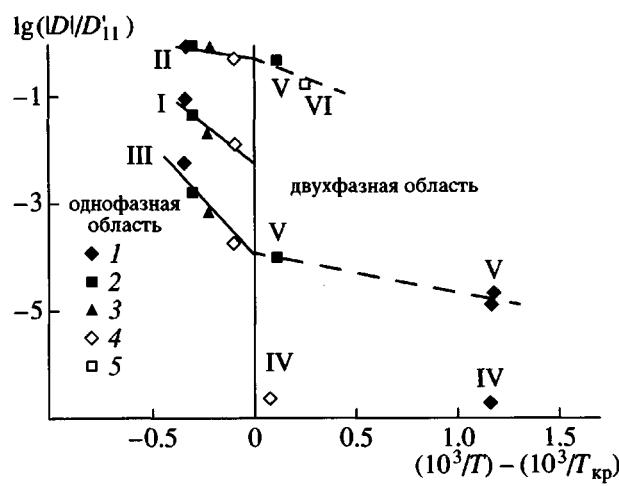


Рис. 31. Зависимость абсолютных значений коэффициентов взаимодиффузии в системе ПБ–ДБФ от концентрации.

казывает, что в точке ВКТР соприкасаются не только бинодальная и спинодальная кривые, но и вершина области обращения фаз, поэтому при  $\Delta T \rightarrow 0$  и  $\Phi_0 = \Phi_{\text{кр}}$  практически всегда должна возникать и возникает структура переколяционного типа. Поскольку такая область для асимметричных диаграмм также асимметрична, при удалении фигуративной точки от ВКТР система может оказаться за пределами морфологии этого типа. Поэтому предлагаемая схема постановки эксперимента ( $\Delta T \rightarrow \infty$  при  $\Phi_0 > \Phi_{\text{кр}}$ ) требует предварительного экспериментального и теоретического анализа положения области обращения фаз на диаграмме фазового состояния.

Таким образом, надежно установлено, что при структурообразовании в диффузионных градиентах в области концентрационного профиля, соот-



**Рис. 32.** Температурные зависимости нормированных на коэффициент самодиффузии растворителя коэффициентов взаимодиффузии полимеров (III) и растворителей (II) в системе: ПБ–диэтилфталат (I); ПС–циклогексан (2); ПС ( $1.5 \times 10^4$ ) – декалин (3); ПС ( $1.1 \times 10^5$ ) – декалин (4); ПБ–ДБФ (5). Коэффициенты диффузии рассчитаны по теории Кана–Хилларда на ранних стадиях фазового распада (IV); на поздних стадиях фазового распада по Лифшицу–Слезову (V); определены методом ЯМР в двухфазной области диаграмм фазового состояния (VI).

ветствующего области метастабильных и лабильных растворов диаграммы фазового состояния, образуется зона концентрационного стока, связанная с возникновением гетерофазных флюктуаций, формированием межфазной границы, образованием зародышей, ростом фаз и их коалесценцией. Этот сток проявляется в изменении формы концентрационного профиля в области истинных растворов. Полученные результаты показывают, что для “отрицательной диффузии” механизм трансляционной подвижности молекул остается неизменным, а знак констант массопереноса определяется направлением движущих сил.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение следует остановиться на проблеме, которую можно сформулировать как диффузант–молекулярный зонд. Прорыв в решении этой проблемы и получении информации о молекулярно–химических и структурных характеристиках полимерных сред произошел в начале 80-х годов, когда в рамках теории свободного объема были предложены аналитические уравнения, связывающие коэффициенты диффузии низкомоле-

кулярных веществ в полимерных средах с молекулярной массой сред [14]:

$$\lg D = \lg D_\infty + \frac{A}{M}, \quad (30)$$

со средней ММ участка цепи между узлами пространственной сетки:

$$\lg D = \lg D_\infty - \frac{B}{M_c}, \quad (31)$$

с составом статистических сополимеров  $\Phi_{\text{пп}}$ :

$$\frac{\lg D - \lg D_1}{\lg D_{\text{пп}} - \lg D_1} = \frac{f_{\text{пп}} \Phi_{\text{пп}}}{f_1 - \beta' \Phi_{\text{пп}}}, \quad (32)$$

с содержанием пластификатора  $\Phi_{\text{пл}}$ :

$$\lg \left( \frac{D}{D_1} \right) = \frac{B}{2.3 f_1 f_{\text{пп}}} \frac{\beta'' \Phi_{\text{пл}}}{1 - \beta'' \Phi_{\text{пл}}}, \quad (33)$$

с содержанием непроницаемых частиц дисперсной фазы, в частности со степенью кристалличности  $\Phi_{\text{kp}}^0$ :

$$\lg D_{\text{kp}} = \lg D_a - \frac{B}{2.3 f_a} \frac{\Phi_{\text{kp}}^0}{1 - \Phi_{\text{kp}}^0}, \quad (34)$$

и так далее. В этих уравнениях  $D_\infty$  – коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ в средах с  $M \rightarrow \infty$ ;  $A$  и  $B$  – постоянные, связанные с локальным свободным объемом концевых групп и узлов пространственной сетки;  $D_1$  и  $D_{\text{пп}}$  – коэффициенты диффузии в гомополимерах;  $f_1$  и  $f_{\text{пп}}$  – доли свободного объема в гомополимерах;  $D_a$  – коэффициент диффузии в аморфном аналоге частично кристаллического полимера;  $f_a$  – доля свободного объема аморфной фазы кристаллического полимера.

Эффективность данного подхода была продемонстрирована как при описании и интерпретации соответствующих зависимостей коэффициентов диффузии, так и при прогнозировании массообменных свойств наполненных полимеров, полимеров с широким молекулярно–массовым распределением, трехкомпонентных систем, при одновременном изменении температуры, давления, состава и т.д.

Накопленный в последние годы экспериментальный материал по изучению диффузионных свойств новых классов полимеров, таких как полимииды и полиэфиримиды, ароматические полiamиды и полигетероарилены, жидкокристаллические полимеры, вновь стал привлекать пристальное

внимание исследователей к этой проблеме [78–83]. Еще одной причиной повышенного интереса к проблеме диффузант–зонд является совокупность экспериментальных данных по диффузии в области выше температуры  $T_{\text{II}}$  – переходов полимеров. В работах [84, 85] показано, что при условии ( $T > T_{\text{II}}$ ) трансляционная подвижность диффундирующих молекул в расплавах полимеров характеризуется низкой энергией активации, что связывается с формированием в системе мерцающих кластеров свободного объема, время жизни которых достаточно велико.

Таким образом, на повестке дня стоит вопрос об определении параметров свободного объема – среднего размера вакансий и их распределения по размерам. Попытки установления прямых корреляционных зависимостей между коэффициентами диффузии, проницаемости и параметрами свободного объема, определяемыми методом аннигиляции позитронов, были сделаны в работах [86, 87]. Заполнение свободного объема молекулами диффузанта на различных участках изотермы сорбции описано в работах [88, 89].

Одно из исходных положений теории свободного объема связано с утверждением, согласно которому величина коэффициента диффузии молекул в полимерных матрицах определяется некоторым критическим размером вакансий  $V_{\text{кр}}$ . При  $V_m \leq V_{\text{кр}}$  вакансии свободного объема доступны для молекул диффузанта и участвуют в их трансляционном движении. При  $V_m > V_{\text{кр}}$  вакансии недоступны. Отсюда следует, что, используя различные по размерам молекулы диффузантов, можно изменять соотношение между доступным и недоступным объемами вакансий, суммарное значение которого определяется только полимерной матрицей (ее химической природой и физическим состоянием).

В рамках этого подхода можно получить простое выражение, связывающее между собой функцию распределения вакансий свободного объема по размерам неизвестного вида  $F(V)$  и размеры диффундирующих молекул

$$F(V) = V_{\max} \frac{\partial \ln(D)}{\partial V} \quad (35)$$

$$\int_0^{\infty} F(V) = V_{\max}, \quad (36)$$

где  $V_{\max}$  – свободный объем полимера.

К сожалению, накопленный к настоящему времени экспериментальный материал ограничен размерами диффундирующих молекул газов

от 1.7 до 3.2 Å [90, 91], что пока не позволяет провести достоверную обработку зависимости коэффициентов диффузии от размеров диффундирующих молекул с целью получения информации о распределении вакансий свободного объема по размерам. Решение этой проблемы связано со значительным увеличением размеров диффундирующих сферических молекул и, по нашему мнению, является делом ближайшего будущего.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
2. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
3. Тимашев С.Ф. Физикохимия мембранных процессов. М.: Химия, 1988.
4. Mulder M. Basic Principles of Membrane Technology. Boston; London: Kluwer Acad. Publ, 1995.
5. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткулин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
6. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
7. Hobbs S.V., Watkins V.H., Bendler J.T. // Polymer. 1990. V. 31. № 8/9. P. 1663.
8. Siibashi T., Hirose K., Tagata N. // Int. Rubber Conf. Kyoto. 1985. V. 1. P. 147.
9. Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. (в печати).
10. Steiner U., Klein J. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 12. P. 2526.
11. Чалых А.Е., Попова Е.Д., Попов А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 841.
12. Шиповская А.Б., Тимофеева Г.Н. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. М.: ИФХ РАН, 2000. С. 319.
13. Чалых А.Е., Шредер В.Л., Кривошей В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 882.
14. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
15. Межиковский С.М. Физикохимия реакционноспособных олигомеров. М.: Наука, 1998.
16. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. № 1. P. 97.
17. Чалых А.Е., Авгонов А., Рубцов А.Е., Бессонова Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 297.
18. Чалых А.Е., Алиев А.Д., Рубцов А.Е. Электронно-зондовый микронализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1990.
19. Scheffold F., Eiser E., Budkovsky A., Steiner U., Klein J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 21. P. 8786.

20. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
21. Михайлов Ю.М. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. М.: ИФХ РАН, 2000. С. 88.
22. Kressler J., Higashida N., Inoue T., Heckmann W., Seitz F. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 8. P. 2090.
23. Чалых А.Е., Василиц В.Н., Степаненко В.Ю., Юрanova Т.И., Алиев А.Д., Зубарев Е.Р., Тальрозе Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 849.
24. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.
25. Беляев М.В. // Физика и химия стекла. 2000. Т. 26. № 5. С. 683.
26. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер-растворитель. М.: Химия, 1981.
27. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
28. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Авгонова Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1134.
29. Чалых А.Е., Чертков В.Г. // Завод. лаб. 1985. № 2. С. 45.
30. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. М.: ИФХ РАН, 1996.
31. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Чертков В.Г., Макаров Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 12. С. 2204.
32. Jones R.A.L., Kramer E.J., Rafalovich M.H., Sokolov J., Schwarz S.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 62. № 1. P. 280.
33. Whitlow S.J., Wool R.P. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 22. P. 5926.
34. Недедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984.
35. Повстугар В.И., Кодолов В.И., Михайлова С.С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М.: Химия, 1988.
36. Russell T.P., Karim A., Mansour A., Felcher G.P. // *Macromolecules*. 1998. V. 21. № 6. P. 1890.
37. Koizumi S., Hasegawa H., Hashimoto T. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 11. P. 2955.
38. Shull K.R., Wiber K.I., Thomas E.L., Kramer E.J. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 10. P. 2748.
39. Horiuchi S., Hanada T., Yase K., Ougizawa T. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 4. P. 1312.
40. Чалых А.Е., Сапожникова И.Н. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 11. С. 1827.
41. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наукова думка, 1987.
42. Klein J., Briscoe B.J. // *Proc. Roy. Soc. A.* 1979. V. 53. № 1. P. 365.
43. Klein J., Fletcher D., Fetters L.J. // *Nature*. 1983. V. 304. № 3. P. 526.
44. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Серебренникова Г.А. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. № 4. С. 922.
45. Green P.F., Kramer E.J. // *Macromolecules*. 1986. V. 19. № 4. P. 1108.
46. Згадзай О.Э. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Казань: Казанский гос. ун-т, 1988.
47. Згадзай О.Э., Маклаков А.И., Скирда В.Д., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 104.
48. Загайтов А.И. Дис... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН. 1999.
49. Molecular Dynamics of Additives in Polymers. / Ed. by Kovarsky A.L. Utrecht, Netherlands, 1997.
50. Zimm B.H., Lundberg J.L. // *J. Phys. Chem.* 1956. V. 60. № 2. P. 425.
51. Starkweather H.W. // *Polym. Lett.* 1963. V. 1. № 1. P. 133.
52. Vrentas J.S., Duda J.L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1977. V. 15. № 2. P. 403.
53. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. Т. 1.
54. Scholte Th.G. // *Eur. Polym. J.* 1970. V. 6. № 8. P. 1063.
55. Тюкова И.С. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Изд-во Уральского гос. ун-та, 1983.
56. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.
57. Хопfenберг Х.В., Пол Д.Р. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 494.
58. Barrer R.M. // Diffusion in Polymers / Ed. by Crank J., Park G.S., New York: Acad. Press, 1968. P. 165.
59. Finerman T., Crist B. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1987. V. 25. № 11. P. 2283.
60. Чалых Т.И. // Изв. вузов. Сер. хим. 2000. Т. 43. № 2. С. 126.
61. Герасимов В.К., Чалых А.А., Чалых А.Е., Разговорова В.М., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. (в печати).
62. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
63. Золотарев П.П., Чалых А.Е. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. М.: ИФХ РАН, 2000. С. 356.
64. Золотарев П.П. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 8. С. 1514.
65. Чалых А.Е., Злобин В.Б. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 903.
66. Катаева Л.И., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 975.
67. Золотарев П.П., Катаева Л.И., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2657.

68. Улин В.И., Золотарев П.П., Ефремов С.Н. // Изв. АН СССР. 1979. № 8. С. 1906.
69. Cahn J.W. // Trans. Met. Soc. AIME. 1968. V. 242. № 2. P. 166.
70. Jinnei H., Hasegawa H., Hashimoto T., Han C.C. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. № 10. P. 8154.
71. Volker A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 16. P. 4621.
72. Hashimoto T., Jinnei H., Hasegawa H., Han C.C. // Prepr. 5 Int. Symp. Adv. Nucl. Energy Res. JAERI-M Repts. 1993. № 93. 228. Pt. 1. P. 72.
73. Izumitani T., Takenaka M., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 5. P. 3213.
74. Snyder H., Meakin P. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 5. P. 757.
75. Kumaki J., Hashimoto T. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 763.
76. Лицшиц Е.М., Пимаевский Л.П. Теоретическая физика. М.: Наука, 1979. Т. 10.
77. Cahn J.W., Hilliard J.E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. № 2. P. 258.
78. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide Membranes. Tokyo: Gordon and Breach, 1996.
79. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 676.
80. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 858.
81. Arizzi S., Mott P.H., Suter U.W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 2. P. 415.
82. Chiou J.S., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 3. P. 1699.
83. Weintraub D.H., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1992. V. 30. № 1. P. 817.
84. Чалых А.Е., Шмалий О.Н., Чертыков В.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1736.
85. Чалых А.Е., Бобков А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 682.
86. Alentiev A.Yu., Yampolskii Yu. P. // J. Membr. Sci. 2000. V. 165. P. 201.
87. Yampolskii Yu., Shishatskii S., Alentiev A., Loza K. // J. Membr. Sci. 1998. V. 148. P. 59.
88. Левенец М.С. Дис. ... канд. хим. наук М.: ИФХ РАН, 1996.
89. Левенец М.С., Чалых А.Е., Пономарев И.И. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1996. Т. 1. С. 12.
90. Flynn J. // Polymer. 1982. V. 23. № 8. P. 1325.
91. Freeman B.D. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 2. P. 375.

## Diffusion as an Investigation Tool for Polymer Systems

A. E. Chalykh

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,  
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

**Abstract**—This survey deals with analysis of the contemporary tendencies in the application of diffusion measurements as a tool of physicochemical investigations of polymer systems. The applicability of the results of inter- and self-diffusion measurements to the design of general phase diagrams and to the calculation of the thermodynamic potentials of mixing of components in polymer solutions and melts, pair interaction parameters, and dispersion characteristics for heterophase polymer blends is shown. It is considered whether the free-volume vacancy size distribution can be estimated and whether modeling can be made in terms of the concentration gradients of *negative* diffusion.