

УДК 541.64:539.2

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ ПОЛИБЛОЧНЫХ ПОЛИСИЛОКСАНовых СОПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. А. П. Возняковский, Е. М. Криворучко

Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева”
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 27.09.2001 г.

Принята в печать 22.08.2002 г.

Рассчитаны термодинамические параметры сорбции низкомолекулярных веществ различной природы дисперсионной средой полиблочного сополимера – лестничного фенилсиликоксана-полидиметилсиликоксана. Анализ полученных данных позволил сделать вывод о неправомерности сопоставления дисперсионной среды полиблочных сополимеров с чистой фазой ПДМС. Более вероятной моделью представляется структура, предусматривающая области преимущественной концентрации жестких блоков – кластеров жесткого блока. Варьирование в широком интервале соотношения длины последовательностей жесткого и гибкого блоков не приводит к каким-либо существенным изменениям композиционного состава дисперсионной среды. Композиционный состав дисперсионной среды тонких пленок полиблочных полисилоксановых сополимеров может быть прогнозируемым образом изменен при использовании растворителей одинакового термодинамического качества, но отличающихся температурой кипения.

Полиблочные полисилоксановые сополимеры состава $(A_nB_m)_x$, состоящие из жестких блоков с высокой температурой стеклования (A) и гибких блоков с низкой температурой стеклования (B), вызывают интерес для формирования тонких и ультратонких пленок. Наиболее важной областью практического применения пленок блок-сополимеров является создание протекторных покрытий. Однако весьма перспективным представляется также использование блок-сополимеров в области мембранных технологий [1, 2].

В общем случае супрамолекулярная организация пленок обусловливается целым рядом факторов: мольным соотношением жесткого и гибкого блоков; молекулярными параметрами блок-сополимера и составляющих его сомономеров; термодинамическим качеством растворителя, из которого формируются пленки; скоростью удаления растворителя; температурной предысторией пленок. Определяющим фактором является термодинамическая несовместимость жесткого и гибкого блоков, приводящая к образованию мик-

гетерогенной структуры [3, 4]. С практической точки зрения синтез проводят таким образом, чтобы дисперсионная среда формировалась гибким блоком. Это связано с тем, что основным носителем ценных для практического использования свойств блок-сополимеров является именно этот блок. Следует, однако, иметь в виду, что образование доменов жесткого блока неизбежно сопровождается образованием межфазных слоев [5, 6]. Кроме того, в случае полиблочных сополимеров пространственные затруднения делают маловероятным полное разделение фаз. Совместное действие перечисленных выше факторов приводит к тому, что физико-химические свойства дисперсионной среды полиблочных сополимеров могут значительно отличаться от свойств, прогнозируемых по аддитивному комплексу парциальных свойств гомополимеров. К настоящему времени в литературе практически отсутствуют данные по свойствам именно дисперсионных сред блок-сополимеров. Следует отметить, что такие данные весьма важны с точки зрения более детального представления о взаимосвязи структура–свойства блок-сополимеров и выбора области

E-mail: vniisk@mail.rcom.ru (Возняковский Александр Петрович).

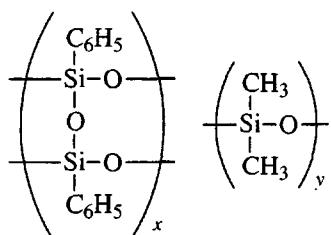
практического применения пленочных материалов на основе этого класса.

Характерный пример полисилоксановых блок-сополимеров – полиблочный сополимер лестничного фенилсилексиоксана (ЛФС) и ПДМС. Изучению его физико-химических свойств посвящено значительное количество работ [7–10]. Тем не менее, данные по сорбционным свойствам дисперсионной среды сополимера ЛФС-ПДМС отсутствуют.

В настоящей работе изучены сорбционные свойства дисперсионной среды тонких пленок сополимера ЛФС-ПДМС. Публикация является продолжением наших предыдущих исследований, посвященных молекулярной организации и структуре растворов сополимера ЛФС-ПДМС [11, 12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали сополимер ЛФС-ПДМС, выпускаемый НИИСК им. С. В. Лебедева в опытно-промышленных масштабах, формулы:



Основные результаты приведены для блок-сополимера с соотношением длины последовательностей (x) звеньев жесткого и (y) гибкого блоков $x : y = 25 : 61$. Массовая доля гибких ПДМС-блоков – 42 мас. %. Данные для других составов специально отмечены в тексте.

В работе применяли хроматографическую установку, конструктивные особенности которой позволяли проводить физико-химические измерения [13]. Детектор – по теплопроводности, газ-носитель – гелий. Сорбатами служили нормальные алканы $C_5 \dots C_{10}$, циклогексан, бензол, толуол, CCl_4 , гексафторбензол (ГФБ) из стандартных наборов для хроматографии. По степени очистки все сорбаты относились к “хроматографически чистым”.

Расчет термодинамических параметров в методе ОГХ базируется на экспериментально определяемых значениях удельных удерживаемых

объемов V_g^0 . При расчете значений V_g^0 учитывали особенности хроматографического поведения исследуемых блок-сополимеров.

Так для каждой системы полимер–низкомолекулярное вещество имеется такая температура, ниже которой хроматографические пики всех использованных сорбатов оказываются асимметричными. Асимметричность хроматографических пиков, как известно, может быть обусловлена неравновесностью хроматографического процесса. Основной признак неравновесности – наличие зависимости значений V_g^0 , рассчитанных по временим удерживания максимумов пиков, от скорости потока газа-носителя и толщины пленки исследуемого полимера, нанесенной на твердый носитель [14]. С целью доказательства выполнения условий равновесной хроматографии приготовили колонки, содержащие 5 и 10% полимера от массы твердого носителя (Inerton N-Super; фракция 0.200–0.215 мм), для которых определены значения V_g^0 сорбатов в зависимости от скорости потока газа-носителя и высоты пика. Учтем также, что изменение количества полимера, нанесенного на 1 грамм твердого носителя единой природы, эквивалентно соответствующему изменению толщины пленки полимера.

На рис. 1 в качестве примера приведен массив значений V_g^0 тетрахлорида углерода, полученный для приготовленных колонок, в зависимости от варьируемых параметров эксперимента. Данные рис. 1 демонстрируют, что значения V_g^0 , полученные для колонок с различной толщиной пленок полимера в широком интервале величин проб и скоростей газа-носителя, укладываются на единую огибающую кривую, отражающую функциональную связь значений V_g^0 от концентрации сорбата. Наличие единой огибающей кривой для значений V_g^0 , полученных при различных скоростях потока и толщине полимерной пленки, указывает на соблюдение условий равновесной хроматографии. В этом случае асимметричность хроматографических пиков определяется нелинейностью изотермы адсорбции на поверхности доменов жесткого блока [15].

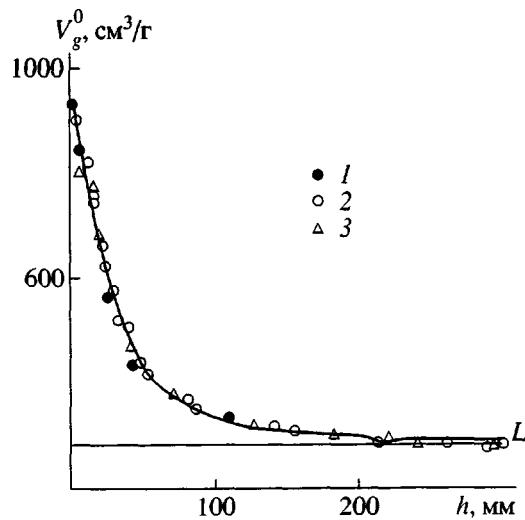


Рис. 1. Общий вид зависимости величин V_g^0 сорбата (CCl_4) от высоты хроматографического пика h для образца ЛФС-ПДМС ($y = 90, x = 16, T = 30^\circ\text{C}$). Скорость потока газа-носителя $F = 10$ (1, 2) и $93 \text{ см}^3/\text{мин}$ (3). Количество нанесенного на носитель блок-сополимера 5 (1) и 10% от массы носителя (2, 3). L – вклад, соответствующий растворению сорбата в дисперсионной среде. Пояснения в тексте.

В случае исследуемых блок-сополимеров при расчете V_g^0 необходимо учитывать, что сочетание термодинамически несовместимых блоков в линейной цепи приводит к возникновению микрофаз (доменов) жесткого блока и, следовательно, к возникновению границы раздела фаз в объеме полимера. Как правило, в подобных случаях предполагают, что удерживание сорбатов определяется двумя механизмами: растворением в дисперсионной среде и адсорбцией на границе раздела фаз [16]

$$V_g^0 = L_1 + K_A S_A, \quad (1)$$

где L_1 – парциальный вклад растворения, K_A – константа адсорбционного взаимодействия, S_A – площадь поверхности доменов жесткой фазы в 1 г блок-сополимера.

При расчете термодинамических параметров для системы полимер–сорбат необходимо предварительно получить значения L_1 . В работе [17] была предложена модель супрамолекулярной организации микрогетерогенных полимерных систем, более полно отвечающая экспериментально наблюдаемому характеру сорбции ими низкомоле-

кулярных соединений. Предложенная модель, по сравнению с моделью, описываемой уравнением, учитывает, что реальный процесс адсорбции молекул сорбата активными центрами поверхности раздела фаз осложнен конкурентным процессом адсорбции сегментов гибкого блока. Такого рода процесс может быть записан в виде уравнения

$$\text{MD} + \text{A} = \text{M} + \text{AD} \quad (2)$$

Здесь M – сегмент гибкого блока, D – адсорбционный центр домена жесткого блока, A – низкомолекулярный сорбат.

Уравнение типа (1), учитывающее процесс (2), имеет вид

$$V_g^0 = K_L v_L + \\ + K_L \left[-(K_p/2) + (K_p/2) \frac{1 + N_0/(c_s^0 + K_p K' h)}{\left(1 + \frac{4 K_p K' h N_0}{(c_s^0 + K_p K' h)^2} \right)^{1/2}} \right] S_A, \quad (3)$$

где $K_L v_L = L_1$ – вклад растворения в дисперсионной среде; K_L – коэффициент распределения сорбата, характеризующий процесс растворения; v_L – удельный объем дисперсионной среды; K_p – константа равновесия, характеризующая процесс конкурентного обмена; h – высота пика, мм; K' – чувствительность детектора, моль/ $\text{см}^3 \text{ мм}$; S_A – площадь поверхности доменов жесткой фазы в 1 см^3 дисперсионной среды; N_0 – поверхностная концентрация адсорбированных сегментов гибкого блока, моль/ см^2 ; c_s^0 – концентрация сегментов гибкого блока у адсорбционной поверхности, моль/ см^2 .

Рассмотрим случай бесконечно больших проб, т.е. случай $h \rightarrow \infty$. Легко показать, что в этом случае уравнение упрощается до

$$(V_g^0)_{h \rightarrow \infty} = K_L v_L = L_1 \quad (4)$$

Таким образом, если экспериментально оказывается возможным выйти на уровень концентраций сорбата (величины пробы), при которых значения V_g^0 не зависят от величины пробы, то данные ОГХ могут быть использованы для расчета значений парциального вклада растворения.

Расчет значений коэффициентов активности Ω_1^∞ проводили по уравнению

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \frac{273.15 R}{V_g^0 P_1^0 M_1} - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (5)$$

Здесь P_1 , V_1 , M_1 – давление насыщенных паров, мольный объем и молекулярная масса сорбата соответственно; B_{11} – второй вириальный коэффициент сорбата; R – газовая постоянная. Избыточные термодинамические функции связаны со значением Ω_1^∞ известными выражениями

$$\Delta \bar{H}_1^{E\infty} = RT^2 \partial(\ln \Omega_1^\infty) / \partial(T) \quad (6)$$

$$\Delta \bar{S}_1^{E\infty} = (R/T) \partial(\ln \Omega_1^\infty) / \partial(T) - R \ln \Omega_1^\infty \quad (7)$$

($\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ – избыточная парциальная мольная энталпия и энтропия). При расчетах учитывали возможную зависимость $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ от температуры. В связи с этим при обработке результатов использовали не уравнения (6), (7), а аппроксимирующие их функции. Так, для расчета Ω_1^∞ применяли [18]

$$\ln \Omega_1^\infty = C \ln T + D/T + E \quad (8)$$

(C , D , E – константы). Соответствующие выражения для $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$, согласно формулам (6), (7) и (8), будут иметь вид

$$\Delta \bar{H}_1^{E\infty} = RD - RTC \quad (9)$$

$$\Delta \bar{S}_1^{E\infty} = -R(C+E) - RC \ln T \quad (10)$$

Значения коэффициентов C , D и E могут быть получены из уравнения методом наименьших квадратов. При обеспечении в наших расчетах обрабатываемого массива не менее чем из 30 значений, расчетная ошибка коэффициентов не превышала 0.5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для характеристики растворимости жесткого блока использовали синтезированный гомополимер ЛФС с ММ, приблизительно соответствующей ММ жесткого блока. Высокая температура

стеклования ЛФС ($T_g \geq 200^\circ\text{C}$) не позволяла применить метод ОГХ (вследствие невозможности достижения в данном случае эффекта объемной сорбции [19]). В связи с этим для изучения термодинамики взаимодействия ЛФС с растворителями мы применили метод светорассеяния. Полученные этим методом значения второго вириального коэффициента A_2 для растворов ЛФС в различных растворителях приведены ниже

Растворитель	Толуол	Хлороформ	Этилацетат	CCl_4
$A_2 \times 10^{-4}$, моль $\text{м}^3/\text{кг}^2$	2.3	2.1	1.75	0.35

Как видно, термодинамически лучшим из рассмотренного ряда растворителей для гомополимера жесткого блока является толуол, далее следуют хлороформ, этилацетат и CCl_4 . По значениям A_2 первые три растворителя могут быть отнесены к хорошим. CCl_4 по своим свойствам близок к θ -рассорваторителю.

Полезной характеристикой супрамолекулярной структуры полиблочных блок-сополимеров является удельная площадь поверхности доменов жесткого блока S_A . Для расчета этой величины использовали предложенное в работе [10] уравнение

$$S_A = \frac{K' \sigma N_A}{ABD}, \quad (11)$$

где σ – эффективная площадь сечения молекулы сорбата; N_A – число Авогадро; A , B и D – константы. Величины констант могут быть найдены из уравнения, связывающего значение вклада $L_1 \equiv A$ с h

$$(V_g^0 - L_1)^{-1/2} = B + Dh \quad (12)$$

При использовании в качестве сорбата н-гексана полученное по уравнениям (11) и (12) значение S_A оказалось равным $32 \text{ см}^2/\text{см}^3$, что по порядку величины совпадает с величинами S_A доменов жесткого блока ЛФС-ПДМС, ранее найденными в работе [10]. Следует, однако, отметить, что значения величин S_A доменов жесткого блока для двух- или трехблочных полиоргано-полисилоксановых блок-сополимеров (ПС-ПДМС [20], ПК-ПДМС [21]) находятся в области единиц $\text{м}^2/\text{см}^3$. Такое резкое различие значений S_A сравниваемых типов блок-сополимеров может быть связано с тем, что доме-

ны в ЛФС-ПДМС формирует лишь незначительная часть сегментов жесткого блока. Последнее обстоятельство, вероятно, является следствием, с одной стороны, лучшей термодинамической совместимости сомономеров единой кремнийорганической природы в ЛФС-ПДМС по сравнению с полиоргано-полисилоксанами, а с другой стороны, – значительными конформационными ограничениями, препятствующими разделению фаз в полиблочных блок-сополимерах по сравнению с двух- или трехблочными.

В выбранном интервале температур был получен ряд зависимостей $V_g^0 - h$ для каждого сорбата. Данные рис. 1 показывают, что действительно существует интервал концентраций (концентрация линейно связана с высотой хроматографического пика h , мм), в котором значения V_g^0 не зависят от высоты пика и, следовательно (в соответствии с уравнением (4)), могут быть соотнесены со значением вклада растворения L_1 . С целью дополнительной проверки справедливости применения уравнения (4) в используемом интервале концентраций были определены статистические параметры зависимости $\ln L_1 - N_C$, где N_C – число атомов углерода в n -алкане. Как показали расчеты, полученный массив данных хорошо описывается линейной функцией ($r^2 = 0.9988$). Такая корреляция соответствует характеру связи термодинамических параметров взаимодействия для членов гомологического ряда n -алканов [22] и подтверждает соответствие рассчитываемых значений вклада удерживания парциальным вкладам растворения.

В термодинамике Гиббса коэффициент активности является мерой отклонения раствора от идеальности и, таким образом, формально учитывает все межмолекулярные взаимодействия в растворах. В разбавленных растворах коэффициент активности γ_1 связан со свободной энергией смешения $\Delta \bar{G}_1^{E\infty}$ известным выражением

$$\Delta \bar{G}_1^{E\infty} = RT \ln \gamma_1 \quad (13)$$

Из уравнения (13) легко получить и соотношение, связывающее коэффициент активности с другими избыточными функциями смешения

$$\ln \gamma_1 = \frac{\Delta \bar{H}_1^{E\infty}}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_1^{E\infty}}{R} \quad (14)$$

Следовательно, коэффициент активности отражает не только энергию межмолекулярного взаимодействия, но и конфигурационные факторы процесса смешения. В случае полимеров при определении коэффициента активности используют фундаментальное выражение (a_1/w_1) – массовый коэффициент активности Ω_1^∞ [23].

Полученные значения парциальных вкладов растворения были использованы для расчета коэффициентов активности. Результаты расчета значений Ω_1^∞ по уравнению (5) для различных систем растворитель–дисперсионная среда блок-сополимера приведены в табл. 1. Представлялось целесообразным сравнить значения Ω_1^∞ для системы ЛФС-ПДМС + растворитель со значениями Ω_1^∞ для систем на основе ПДМС – прямого аналога гибкого блока и модели дисперсионной среды. Сопоставление данных табл. 1 позволяет прежде всего отметить рост значений Ω_1^∞ (ухудшение термодинамики взаимодействия) для систем n -алкан + ЛФС-ПДМС при последовательном передвижении по гомологическому ряду алканов в сторону увеличения числа атомов углерода N_C . Напротив, для ПДМС с ростом N_C значения Ω_1^∞ практически постоянны.

Наблюдаемое различие естественно связать с несоответствием состава дисперсионной среды ЛФС-ПДМС в чистой фазе гибкого блока. Прием во внимание, что единственной движущей силой сольватации полимеров n -алканами являются дисперсионные взаимодействия, причем они тем сильнее, чем выше значение N_C . Можно предположить, что увеличение дисперсионных сил с ростом N_C приводит к частичной компенсации стерических затруднений распределения молекул n -алкана в объеме полимера, связанных с увеличением их геометрических размеров. Последнее обстоятельство и обуславливает сглаживание изменения значений Ω_1^∞ с повышением N_C n -алкана для гомополи-

Таблица 1. Коэффициенты активности Ω_1^∞ для системы ЛФС-ПДМС + растворитель в зависимости от температуры

T°C	Значения Ω_1^∞										
	пентан	гексан	гептан	октан	нонан	декан	циклогексан	бензол	толуол	CCl ₄	ГФБ
40	5.09 (5.70)	5.31 (6.01)	7.13 (5.86)	8.54 (6.06)	9.84 (6.34)	11.25 (6.71)	4.81 (4.97)	3.43 (5.81)	4.31 —	2.14 —	3.74 (4.23)
50	5.70	5.78	7.19	8.39	9.68	10.89	4.99	3.59	4.37	2.22	3.89
60	6.37 (5.79)	6.30 (5.74)	7.30 (5.72)	8.32 (5.85)	9.63 (6.02)	10.66 (6.21)	5.19 (5.02)	3.76 (5.80)	4.46	2.30	4.07 (4.21)
70	7.11	6.86	7.45	8.30	9.66	10.57	5.41	3.95	4.59	2.39	4.27
80	7.92 (5.97)	7.47 (5.62)	7.63 (5.73)	8.35 (5.82)	9.77 (5.94)	10.60 (6.03)	5.66 (5.08)	4.16 (5.80)	4.76	2.49	4.50 (4.23)
100	(6.26)	(5.63)	(5.87)	(5.92)	(6.12)	(6.05)	(5.13)	(5.80)	—	—	(4.24)

Примечание. В скобках приведены рассчитанные по V_g^0 значения, взятые из работы [28] для систем растворитель + ПДМС.

мера ПДМС. Наблюдаемый резкий рост значений Ω_1^∞ для дисперсионной среды ЛФС-ПДМС, вероятно, связан со столь же значительным увеличением стерических затруднений процесса смешения. Более подробно наблюдаемый эффект рассмотрим при анализе избыточных параметров смешения.

Переход к циклопарафинам (циклогексан), ароматическим соединениям (бензол, толуол) и галогенпроизводным не дает в случае ПДМС заметного улучшения процесса сорбции по сравнению с *n*-алканами. В случае дисперсионной среды ЛФС-ПДМС тенденция к улучшению смешения для ароматических соединений выражена, по сравнению с ПДМС, более отчетливо (табл.1). Последнее обстоятельство можно связать с наличием в дисперсионной среде более активно сольватируемых этим классом соединений определенного количества фенилсодержащих жестких блоков.

Парциальная мольная избыточная энталпия смешения $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ является результирующей всех межмолекулярных взаимодействий в образующихся бесконечно разбавленных растворах [24]. А именно, она может быть определена как сумма

$$\Delta\bar{H}_1^{E\infty} = \Delta H_{break} + \Delta H_{hole} + \Delta H_{disp} + \Delta H_{sp}, \quad (15)$$

где ΔH_{break} – энталпия разрыва связи между молекулами растворенного вещества; ΔH_{hole} – энталпия образования полости в структуре чистого раствора;

рителя (в методе ОГХ таковым является полимер); ΔH_{disp} – энталпия неполярного взаимодействия; ΔH_{sp} – энталпия специфического взаимодействия. С целью расчета избыточных параметров смешения систем ЛФС-ПДМС + низкомолекулярное вещество нами были получены уравнения температурных зависимостей Ω_1^∞ (уравнение (8)) и значения их коэффициентов. Рассчитанные при подстановке полученных коэффициентов в уравнение (9) величины $\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$ и представлены в табл. 2. Отме-

Таблица 2. Значения избыточных параметров смешения для некоторых систем ЛФС-ПДМС + растворитель и ПДМС + растворитель ($T = 60^\circ\text{C}$)

Сорбат	$\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$, кДж/моль	$\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$, Дж/моль К	$\Delta\bar{H}_1^{E\infty}$, кДж/моль	$\Delta\bar{S}_1^{E\infty}$, Дж/моль К
	ЛФС-ПДМС		ПДМС	
Пентан	-10.17	-45.92	-0.96	-17.56
Гексан	-7.87	-38.92	-0.26	-15.32
Гептан	-1.33	-21.31	0.32	-13.64
Октан	0.47	-16.18	0.75	-12.50
Нонан	0.09	-18.54	1.24	-11.26
Декан	1.30	-15.76	2.19	-8.68
Толуол	2.27	-5.60	-0.93	-16.15
Бензол	-4.47	-24.43	0.97	-11.71
Циклогексан	-3.78	-25.03	2.39	-8.20
ГФБ	-4.32	-24.64	3.81	-0.53
CCl ₄	-3.49	-17.39	—	—

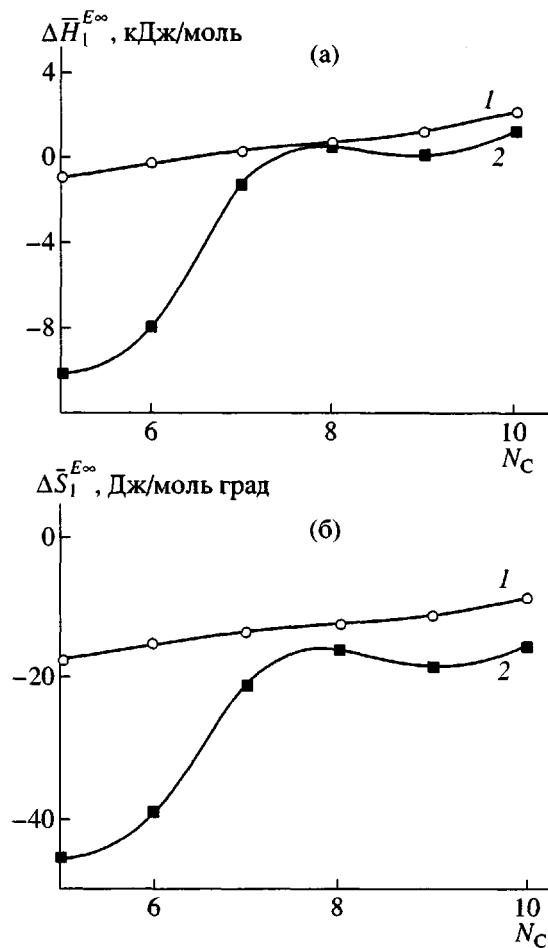


Рис. 2. Избыточные парциальные мольные энталпия (а) и энтропия (б) смешения *n*-алканов с ПДМС (1) и ЛФС-ПДМС (2) как функция длины цепи *n*-алкана. $T = 60^\circ\text{C}$.

тим отрицательные значения $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ для $n\text{-C}_5\text{-}n\text{-C}_7$ (таким образом, в этих системах превалируют взаимодействия типа 1–2). Значения $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ для *n*-октана и *n*-нона близки к нулю, что свидетельствует об их близости по термодинамическому качеству к θ-растворителю сегментов цепей, формирующих дисперсионную среду. Дальнейшее увеличение длины цепи (*n*-декан) приводит к положительному и заметно большему значению $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ (т.е. превалируют взаимодействия типа 1–1). Это обстоятельство делает правомерным отнесение *n*-алканов с $N_c > 10$ к классу нерастворителей. Целесообразно отметить, что качественно анализ термодинамики взаимодействия полимер–растворитель, основанный на рассмотрении значений Ω_1^∞ и $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$, приводит к одинаковым выводам. Однако анализ

$\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ позволяет более строго оценивать термодинамическое качество растворителя.

Анализ связей $\Delta \bar{H}_1^{E\infty} - N_c$ дает возможность сделать некоторые выводы о супрамолекулярной структуре дисперсионной среды полимеров. Рассмотрим эти зависимости для ЛФС-ПДМС и ПДМС, представленные на рис. 2а. Отметим, что выражение для ПДМС характеризуется высокой линейной корреляцией ($r^2 = 0.9985$) с небольшим коэффициентом наклона. Такой характер зависимости, сопровождаемый близкими к нулю значениями $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$, свойствен неассоциированным растворителям. В отличие от ПДМС, функция $\Delta \bar{H}_1^{E\infty} - N_c$ для ЛФС-ПДМС немонотонна. Так, на ней может быть выделено два участка. На первом участке резко возрастают величины $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ от весьма значительного отрицательного значения для *n*-пентана (-10.17 кДж/моль) до близкого к нулю, но, тем не менее, отрицательного значения (-1.13 кДж/моль) для *n*-гептана. На втором участке (*n*-C₇-*n*-C₁₀) наблюдается незначительное (до 1.30 кДж/моль для *n*-декана) увеличение значений $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$. Отличие величин $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ для сопоставляемых полимеров с повышением N_c , наиболее естественно связать с соответствующим различием вклада ΔH_{hole} (уравнение (15)).

Можно предположить, что дисперсионная среда блок-сополимера характеризуется элементами свободного флюктуационного объема, сопоставимыми с размерами *n*-октана. Наличие такого рода элементов свободного объема приводит к уменьшению вклада ΔH_{hole} и соответственно к улучшению термодинамики смешения для *n*-алканов с молекулярным объемом меньше *n*-октана (первый участок зависимости $\Delta \bar{H}_1^{E\infty} - N_c$ для ЛФС-ПДМС). Дальнейшее увеличение молекулярного объема *n*-алкана приводит к более быстрому росту ΔH_{hole} и соответствующему понижению темпов изменения $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$. По-видимому, улучшение термодинамики взаимодействия дисперсионной среды ЛФС-ПДМС (более низкие значения $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ в табл. 2) с *n*-алканами может быть связано с боль-

шими значениями величин элементов свободного объема в сопоставлении с ПДМС.

В термодинамике Флори–Хаггинаса выражение для парциальной мольной избыточной энтропии алканов имеет вид [25]

$$\Delta \bar{S}_1^{E\infty} = R[\ln m - (m-1)/m], \quad (16)$$

где m – отношение твердоядерных объемов молекул полимера и низкомолекулярного вещества. Выражение (16) справедливо при отсутствии межмолекулярных взаимодействий и постоянстве свободного объема при смешении. В этих ограничениях уравнение (16) предсказывает уменьшение значений $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ с увеличением мольного объема n -алкана. Однако для большого количества реальных систем это уравнение оказывается не применимым. Полученные в настоящей работе зависимости $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ от молекулярного объема n -алкана для дисперсионной среды ЛФС-ПДМС и ПДМС представлены на рис. 2б. Данные рисунка демонстрируют монотонную с небольшим наклоном зависимость $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ от мольного объема сорбата для ПДМС.

Следует отметить, что наблюдаемая для ПДМС тенденция роста $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ с мольным объемом сорбата не соответствует прогнозу уравнения (16), следовательно процесс смешения в системе ПДМС + n -алкан отличен от случайного и характеризуется выраженным межмолекулярным взаимодействием. Аналогичная зависимость для ЛФС-ПДМС немонотонна и по характеру близка к соответствующей зависимости для $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$. Отрицательные значения $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ указывают на преимущественный вклад некомбинаториальной составляющей в суммарное значение энтропии смешения. Таким образом, в дисперсионной среде ЛФС-ПДМС наблюдается предпочтительное расположение молекул сорбата в некоторых элементах супрамолекулярной структуры. Последнее наблюдение хорошо коррелирует с предположением о наличии элементов свободного флюктуационного объема со среднестатистическим диаметром, близким к размеру молекулы n -октана.

Обобщая данные по зависимости термодинамических параметров от мольного объема сорба-

та, можно заключить, что для ПДМС характерна слабая зависимость избыточных функций от мольного объема сорбата и близкие к нулю тепловые эффекты смешения. Такой характер изменения термодинамических параметров указывает на отсутствие упорядоченных и ассоциативных структур в объеме ПДМС. Напротив, для дисперсионной среды ЛФС-ПДМС характерно сильное влияние мольного объема сорбата на избыточные функции смешения и значительные отрицательные величины $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$, что свидетельствуют о наличии в ней супрамолекулярных структур. При этом для алканов n -C₅...n-C₇ отрицательные значения $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ указывают на то, что энталпийный фактор благоприятствует, а энтропийный противодействует растворению. Изменение знака $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ на положительный для n -алканов, начиная с n -C₈, свидетельствует об изменении механизма взаимодействия в системе полимер–сорбат. Для сорбатов n -C₈...n-C₁₀ следует отметить слабую зависимость значений избыточных параметров от мольного объема сорбата. Такая картина аналогична для ПДМС и свидетельствует о потере чувствительности сорбата к элементам супрамолекулярной структуры и соответственно к растворению по типу замещения.

Информация об особенности сорбции растворителей ЛФС-ПДМС может быть получена также из рассмотрения корреляции между значениями $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$. Анализ данных табл. 2 показал наличие близкой к линейной корреляции ($r^2 = 0.9692$) между рассматриваемыми параметрами для сорбатов различной природы. Корреляционная зависимость значений $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ для гомологического ряда n -алканов также характеризуется практически функциональной линейной связью ($r^2 = 0.9975$). Общий характер связи значений $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ свидетельствует о том, что механизм сорбции низкомолекулярных веществ различной химической природы дисперсионной средой ЛФС-ПДМС по сути един и отражает особенности ее супрамолекулярной организации. Отклонение сорбатов иной химической природы, чем n -алканы, от строгой линейной зависимости естественно связать с иной химической природой их сорбции. Анализ корреляционной зависимости избыточных па-

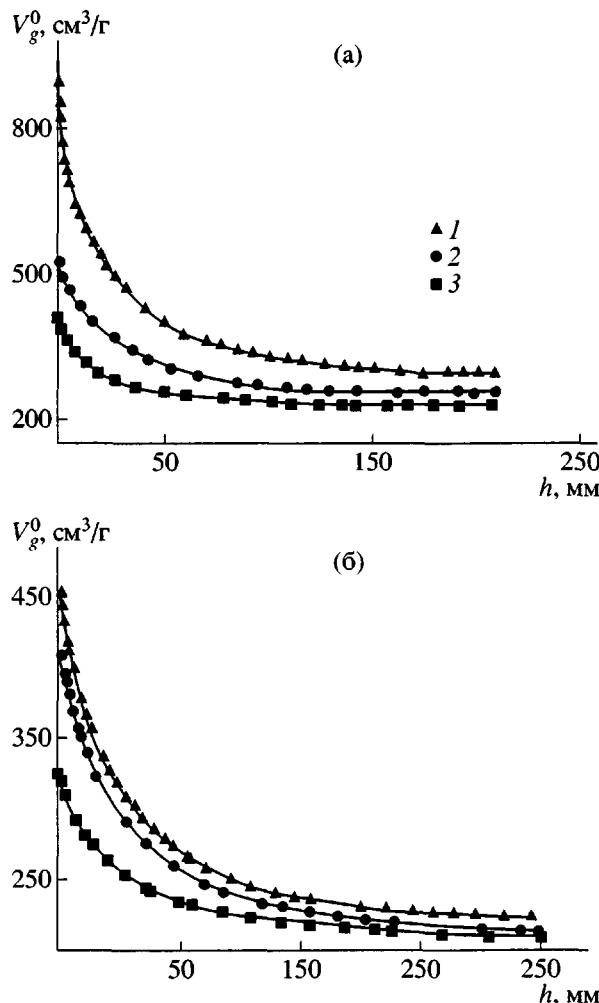


Рис. 3. Влияние числа звеньев, формирующих жесткий (а) и гибкий (б) блок при постоянном числе звеньев гибкого (а) и жесткого (б) блока на сорбционные свойства дисперсионной среды. Сорбат CCl_4 , $T = 40^\circ\text{C}$. а: $y = 163$, $x = 90$ (1), 50 (2) и 25 (3); б: $x = 25$, $y = 61$ (1), 94 (2) и 324 (3).

раметров смешения гомологического ряда n -алканов показал различие механизмов смешения для двух сравниваемых полимерных сред. В отличие от дисперсионной среды ЛФС-ПДМС, ПДМС характеризуется единой регрессионной зависимостью ($r^2 = 0.9997$) всех использованных сорбатов (за исключением ГФБ).

Заметное отклонение от единой зависимости точки ГФБ свидетельствует об ином механизме его сорбции ПДМС. Вероятно, по сравнению с бензолом, ГФБ характеризуется повышенной плотностью электронов π -системы. Последнее обстоятельство обусловливает меньшую эффективность сил дисперсионного взаимодействия и преимущес-

твенную склонность к реакциям электронофильного присоединения [26]. В случае дисперсионной среды ЛФС-ПДМС это обеспечивает практически такие же значения термодинамических параметров смешения, однако для ПДМС термодинамика смешения ГФБ по сравнению с бензолом заметно хуже. Отметим также, что для дисперсионной среды ЛФС-ПДМС характерен значительно более широкий интервал изменений $\Delta \bar{H}_1^{E\infty}$ и $\Delta \bar{S}_1^{E\infty}$ с изменением мольного объема n -алкана по сравнению с ПДМС (табл. 2). В работе [27] такой характер изменения связывают с сорбцией молекул сорбата в элементах объема полимера с ограниченной подвижностью цепей. В случае дисперсионной среды ЛФС-ПДМС такими объемами могут являться кластеры жесткого блока, т.е. элементы объема, характеризующиеся преимущественным содержанием сегментов жесткого блока. Кластеры жесткого блока, в отличие от доменов, отличаются рыхлой упаковкой, что обуславливает возможность объемной сорбции низкомолекулярных соединений.

С практической точки зрения представляло интерес оценить влияние соотношения жесткий : гибкий блок на сорбционные свойства дисперсионной среды (а, следовательно, и на ее композиционный состав). На рис. 3 в качестве примера представлены экспериментальные данные по определению вклада растворения (сорбат CCl_4) при постоянной длине гибкого блока и меняющейся длине жесткого блока (рис. 3а) и при постоянной длине жесткого блока и меняющейся длине гибкого блока (рис. 3б). Данные рисунков демонстрируют, что существенные изменения в микроструктуре цепи, задаваемые соотношением жесткий : гибкий блок, приводят лишь к незначительным изменениям значений вклада растворения и, следовательно, к небольшим изменениям композиционного состава дисперсионной среды.

Таким образом, при выборе соотношения жесткий : гибкий блок в большей степени следует ориентироваться на достижение необходимого уровня комплекса упруго-прочностных параметров, обеспечиваемого оптимально сформированной физической сеткой доменов жесткого блока.

Для регулирования структуры формируемых из раствора пленок были использованы растворители одинакового термодинамического качества, но отличающиеся по скорости испарения. На

рис. 4 представлены данные по определению удерживаемого объема *n*-гексана тонкими пленками ЛФС-ПДМС, сформированными из хлороформа и хлористого метиlena. Видно, что чем ниже температура кипения растворителя, из которого сформирована пленка, тем больше вклад растворения отличается от объема удерживания, рассчитанного при сопоставлении дисперсионной среды чистой фазе ПДМС. Последнее обстоятельство естественно связать с различием в супрамолекулярной организации пленок. А именно, чем выше скорость испарения растворителя, тем сложнее достичь при концентрировании раствора уровня разделения фаз оптимального для формирования доменов жесткого блока. Соответственно увеличивается доля жестких блоков, остающихся в дисперсионной среде. При этом больший объем полимера оказывается доступным для растворителя и увеличивается вклад растворения в суммарный объем удерживания.

Таким образом, анализ термодинамических параметров смешения приводит к заключению о неправомерности сопоставления дисперсионной среды полисилоксановых блок-сополимеров чистой фазе ПДМС. Сорбционные свойства дисперсионной среды ЛФС-ПДМС в заметной мере определяются присутствием в ее составе блоков жесткого компонента. Полученные данные не позволяют также рассматривать дисперсионную среду блок-сополимера как композиционно однородную. Более вероятной моделью представляется структура дисперсионной среды, предусматривающая наличие элементов супрамолекулярной структуры: областей преимущественной концентрации кластеров жесткого блока, областей чистой фазы ПДМС и областей фазы ПДМС с различной степенью включения сегментов жесткого блока.

Варьирование в широком интервале соотношения длины жесткого и гибкого блока не приводит к каким-либо существенным изменениям композиционного состава дисперсионной среды. Соответственно оптимизацию по соотношению жесткий : гибкий блок следует признать в большей мере целесообразной для достижения необходимых параметров проницаемости и(или) прочностных свойств.

Композиционный состав дисперсионной среды может быть прогнозируемым образом изменен при использовании растворителей одинакового

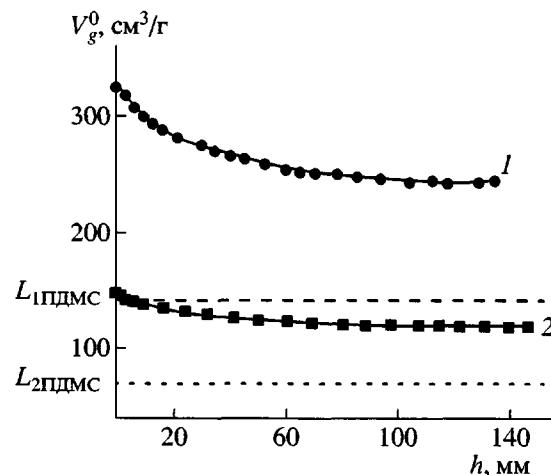


Рис. 4. Влияние среды формирования на сорбционные свойства дисперсионной среды ЛФС-ПДМС. Пленка сформирована из раствора в хлористом метилене (1), в хлороформе (2). $L_{1\text{ПДМС}}$ и $L_{2\text{ПДМС}}$ – удерживание, соответствующее чистой фазе гибкого блока пленки 1 и 2 соответственно.

термодинамического качества, но различающихся температурой кипения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolgoplosk S., Savchenko V., Martyakova N., Aleskovskaya E. // Papers 5 Int. Conf. on Silicone in Coatings. Brussel, 1996. P. 17.
2. Ямпольский Ю.П., Сидоренко В.М., Бондарь В.И., Тарасов А.В., Сторожук И.П. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 5. С. 857.
3. Роговина Л.З., Слонимский Г.Л. // Успехи химии. 1977. Т. 46. № 10. С. 1871.
4. Ношей А., Мак-Грат Дж. // Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
5. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.
6. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984.
7. Волчек Б.З., Пуркина А.В., Никитин В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 6. С. 1203.
8. Годовский Ю.К., Конюхова Е.В., Малинский Ю.М., Мелешкевич В.П., Долгоплоск С.Б., Щербакова Т.К., Дорофеенко Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 1. С. 73.
9. Берштейн В.А., Левин В.Ю., Егорова Л.М., Егоров В.М., Жданов А.А., Слонимский Г.Л., Рабкин

- на А.Ю., Завин Б.Г., Грищенко О.Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
10. Эренбург Е.Г., Долгоплоск С.Б., Терентьева Л.М., Савченко В.М., Генкин А.Н., Петрова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 32. № 8. С. 586.
11. Возняковский А.П., Рамиш А.С. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 8. С. 1337.
12. Возняковский А.П., Клюбин В.В., Агабалова Л.В., Криворучко Е.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 10. С. 1730.
13. Киселев А.В., Понжукс Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986.
14. Тагер А.А., Кириллова Т.И., Иканкина Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 11. С. 2543.
15. Генкин А.Н., Петрова Н.А., Евстигнеева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 329.
16. Braun J.M., Guillet J.E. // Adv. Polym. Sci. 1976. № 21. P.108.
17. Возняковский А.П., Генкин А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2319.
18. Генкин А.Н., Возняковский А.П., Криворучко Е.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 7. С. 1303.
19. Brown J.M., Guillet J.E. // Macromolecules. 1977. V. 9. № 4. P. 617.
20. Galin M., Rupprecht M.C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 506.
21. Ward T.C., Sheehy D.P., Riffle J.S., McGrath J.E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 6. P. 1791.
22. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979.
23. Patterson D., Tewary Y.B., Schreiber H.P., Guillet J.E. // Macromolecules. 1971. V. 4. № 3. P. 356.
24. Белоусов В.П., Морачевский А.Г. Теплоты смешения жидкостей. Справочник. Л.: Химия, 1970.
25. Prauznit J.M. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria New York: Prentice-Hall, Englewood, 1969.
26. Шеппард У., Шарпс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972.
27. Yampolskii Yu. P., Kaluzhnyi N.E., Durgarjan S. G. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 3. P. 846.
28. Король А.Н. Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии: Справочник. М.: Химия, 1985.

Sorption Behavior and Supramolecular Organization of a Dispersion Medium in Polysiloxane Polyblock Copolymers

A. P. Voznyakovskii and E. M. Krivoruchko

Lebedev State Research Institute of Synthetic Rubber, Federal State Unitary Enterprise,
ul. Gapsal'skaya 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract—The thermodynamic parameters of sorption of low-molecular-mass compounds by the dispersion medium of a polyblock copolymer, ladder phenylsilsesquioxane–poly(dimethylsiloxane), were determined. Based on the data obtained, it was concluded that it is unreasonable to compare the dispersion medium of polyblock copolymers with a pure phase of poly(dimethylsiloxane). A model allowing for the existence of regions where rigid blocks, clusters composed of rigid blocks, predominate seems to be more probable. A wide variation in the length ratio of rigid- and flexible-block sequences insignificantly affects the composition of the dispersion medium. It was shown that for thin films of polysiloxane polyblock copolymers, the composition of the dispersion medium can be tailored if solvents having identical thermodynamic qualities but different boiling points are employed.