

УДК 544.012

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОНОМЕРНОГО ЗВЕНА  
ПОЛИСИЛОКСАНА НА ЕГО РАСТВОРИМОСТЬ В  
ПОЛИСТИРОЛЕ**

Потеряев А.А., Чалых А.Е.

*ИФХЭ РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 31*

*e-mail: apoteryaev@gmail.com*

В работе впервые продемонстрировано существенное влияние строения мономерного звена полиорганосилкаксана на его растворимость в полистироле. Показано, что замена одной метильной группы в мономерном звене на фенильный радикал приводит к существенным изменениям в поведении системы, растворимость компонентов друг в друге меняется в очень широких диапазонах вплоть до полной совместимости; замена обеих метильных групп на этильные приводит к существенному увеличению скорости массопереноса в системе и значительному увеличению взаимной растворимости компонентов. Полученные данные проиллюстрированы диаграммами фазовых состояний и находятся в хорошем соответствии с предложенными ранее методиками прогнозирования совместимости компонентов различных систем.

*ВВЕДЕНИЕ*

Полиорганосилоксаны и их производные различного строения в настоящее время широко используются в практике полимерного материаловедения для модификации полимеров, в частности для проведения процесса эмульсионной полимеризации в качестве стабилизаторов полимермономерных частиц. В работах [1-3] показано, что в процессе полимеризации растворимость полисилоксанов в матрице полистирола (ПС) существенно меняется, что обусловлено изменением состава и молекулярной

массы полимер-мономерной системы, что, в конечном счете, отражается на свойствах и характеристиках продуктов реакции. Однако в большинстве описанных в научной литературе работ, информация, касающаяся взаимной растворимости компонентов указанных систем, отсутствует, и как следствие, отсутствует возможность описания механизма фазового распада в латексной частице и прогнозирования строения и конформационного состояния межфазного слоя.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния молекулярной массы (ММ) и строения мономерного звена линейных органосилоксанов на их растворимость в системе полистирол – полисилоксаны.

### *ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ*

В качестве объектов исследования были использованы линейные ПС различных ММ (2230, 4100, 15000, 32500 и 70000 г/моль) и полисилоксаны: полидиметилсилоксан (ПДМС) ПДМС-5 (ММ=600 г/моль), ПДМС-10 (ММ=1100 г/моль), полидиэтилсилоксан (ПДЭС) ПДЭС-2 (ММ=370 г/моль), ПДЭС-3 (ММ=600 г/моль), ПДЭС-5 (ММ=1300 г/моль) и полифенилметилсилоксан (ПФМС-5, ММ=1350 г/моль).

Взаимную растворимость компонентов в системах ПС – полисилоксаны исследовали методом оптической интерферометрии [4]. Для измерений использовали оптический диффузиометр ОДА-2 ИФХ РАН [5]. Измерения проводились в диапазоне температур от 20 до 200 °С в режиме ступенчатого повышения и понижения температуры с шагом в 20 °С. В качестве дополнительных методов использовали методы ДСК, рефрактометрии и сканирующей электронной микроскопии.

### *РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ*

На рисунке 1 представлены типичные интерферограммы зон взаимодействия систем ПС – ПМС, ПС – ПЭС и ПС – ПФМС, самопроизвольно

сформировавшиеся в различные моменты времени после приведения компонентов систем в контакт.

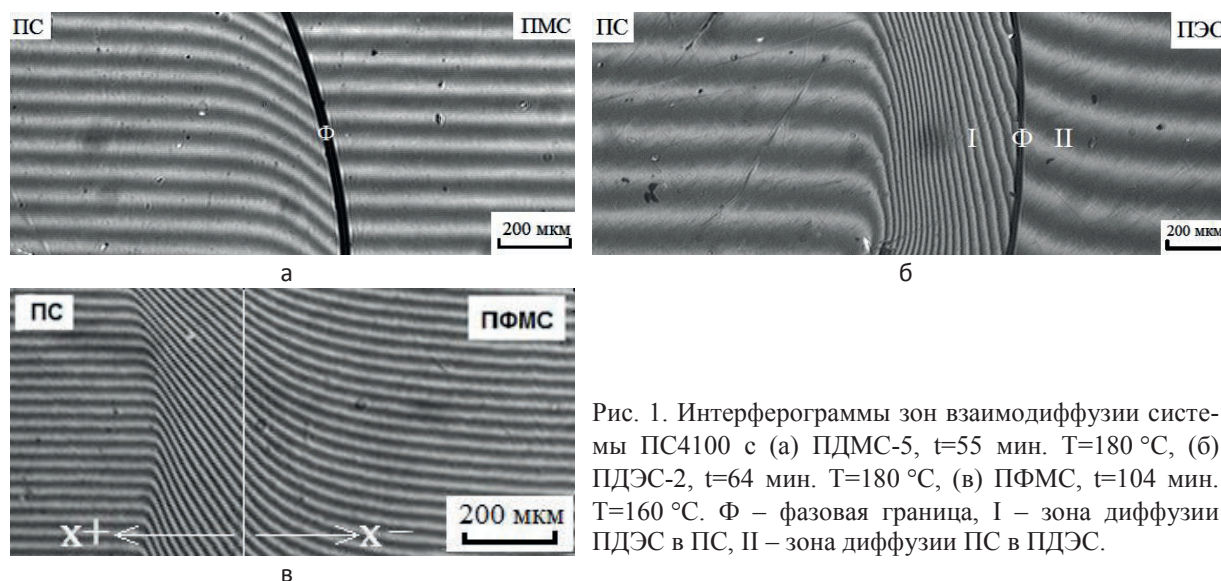


Рис. 1. Интерферограммы зон взаимодиффузии системы ПС4100 с (а) ПДМС-5,  $t=55$  мин.  $T=180$  °С, (б) ПДЭС-2,  $t=64$  мин.  $T=180$  °С, (в) ПФМС,  $t=104$  мин.  $T=160$  °С. Ф – фазовая граница, I – зона диффузии ПДЭС в ПС, II – зона диффузии ПС в ПДЭС.

Видно, что системы ПС – ПДМС являются частично совместимыми. Для всех образцов на протяжении всего эксперимента в зоне взаимодиффузии сохранялась фазовая граница раздела фаз, отделяющая растворы ПДМС в ПС, от растворов ПС в ПДМС. На межфазной границе устанавливается скачок концентрации, соответствующий скачку составов сосуществующих фаз. Уменьшение ММ взаимодействующих компонентов приводит к ускорению процесса диффузии и одновременно к увеличению значений концентрации вблизи границы раздела фаз. Необходимо отметить отсутствие изменения положения плоскости Матано-Больцмана, что свидетельствует об отсутствии контракции объема при смешении компонентов системы.

Увеличение молекулярной массы ПС и изменение температуры проведения опытов принципиально не сказывается на типе интерферограмм. Все изменения носят исключительно количественный характер и связаны, в основном, с изменением скорости движения изоконцентрационных плоскостей в различных концентрационных областях градиентных растворов.

При переходе от ПДМС к ПЭС (рис. 1б), т.е. при замене метильных радикалов в мономерном звене на этильные, в системе наблюдаются существенные изменения: во-первых, увеличивается растворимость силоксанового олигомера в ПС; во-вторых, увеличивается скорость процесса массопереноса в указанном направлении; в-третьих, появляются признаки процесса растворения ПС в ПДЭС, которые на рис. 1а для ПДМС практически отсутствуют.

Замена одного метильного радикала в молекуле ПДМС на фенильный радикал приводит к принципиальным изменениям профиля распределения концентрации в зоне взаимодиффузии (рис. 1в). Можно видеть, что для этих систем в зоне сопряжения фаз наблюдается плавное изменение показателя преломления при переходе от ПС к ПФМС. Такой тип интерференционных картин свидетельствует о полной растворимости компонентов друг в друге в данных условиях. Понижение температуры проведения эксперимента или увеличение ММ ПС приводит к появлению границы раздела фаз, т.е. система перестает быть полностью совместимой.

Исходя из температурных зависимостей составов сосуществующих фаз были построены фрагменты диаграмм фазовых состояний (рис. 2). Можно видеть, что системы, типа ПС – ПДМС могут быть охарактеризованы диаграммами аморфного расслоения с ВКТР, располагающейся существенно выше температур деструкции компонентов. С возрастанием молекулярной масс как ПДМС, так и ПС его растворимость в матрице ПС уменьшается.

Повышение температуры приводит к повышению растворимости, что еще раз свидетельствует о фазовом равновесии с ВКТР, однако во всех случаях растворимость остается незначительной и не превышает 8 %.

Правая ветвь бинодальной кривой ДФС, представленной на рис. 2а, соответствующая растворению ПС в ПМС расположена максимально близко к оси, отвечающей чистому ПС вследствие его чрезвычайно низкой

растворимости в ПМС и, фактически, односторонней направленности диффузионного процесса.

Система ПС – ПДЭС, как говорилось выше, характеризуется существенно большей растворимостью силоксанового олигомера в ПС вплоть до 50 об.% в зависимости от ММ компонентов и условий проведения эксперимента. Можно видеть, что для данной системы также наблюдается снижение взаимной растворимости в системе с ростом ММ как ПДЭС, так и ПС.

По формальным признакам взаимная растворимость ПФМС с ПС-15000 наблюдалась в широком диапазоне температур и только при значениях  $T$  близких к комнатной. Для ПС с ММ больше 15000 г/моль наблюдалось появление в зоне взаимодиффузии границы раздела фаз. Для ПС с  $ММ < 15000$  г/моль полная взаимная растворимость с ПФМС наблюдалась во всем доступном для проведения измерений диапазоне температур.

Можно видеть (рис. 2в), что системы ПФМС – ПС характеризуются диаграммами с ВКТР. Система ПФМС – ПС весьма чувствительной к изменениям ММ карбоцепного полимера. Экспериментально критическую температуру удалось зарегистрировать в системах с  $ММ = 15000$  г/моль и  $ММ = 33500$  г/моль. При  $ММ > 35000$  положение ВКТР превышает значение  $230$  °С. Следует отметить, что в соответствии с положениями классической теории Флори-Хаггинса с увеличением ММ ПС наблюдается смещение купола бинадальной кривой диаграммы фазового состояния в сторону компонента с меньшей ММ ПФМС.

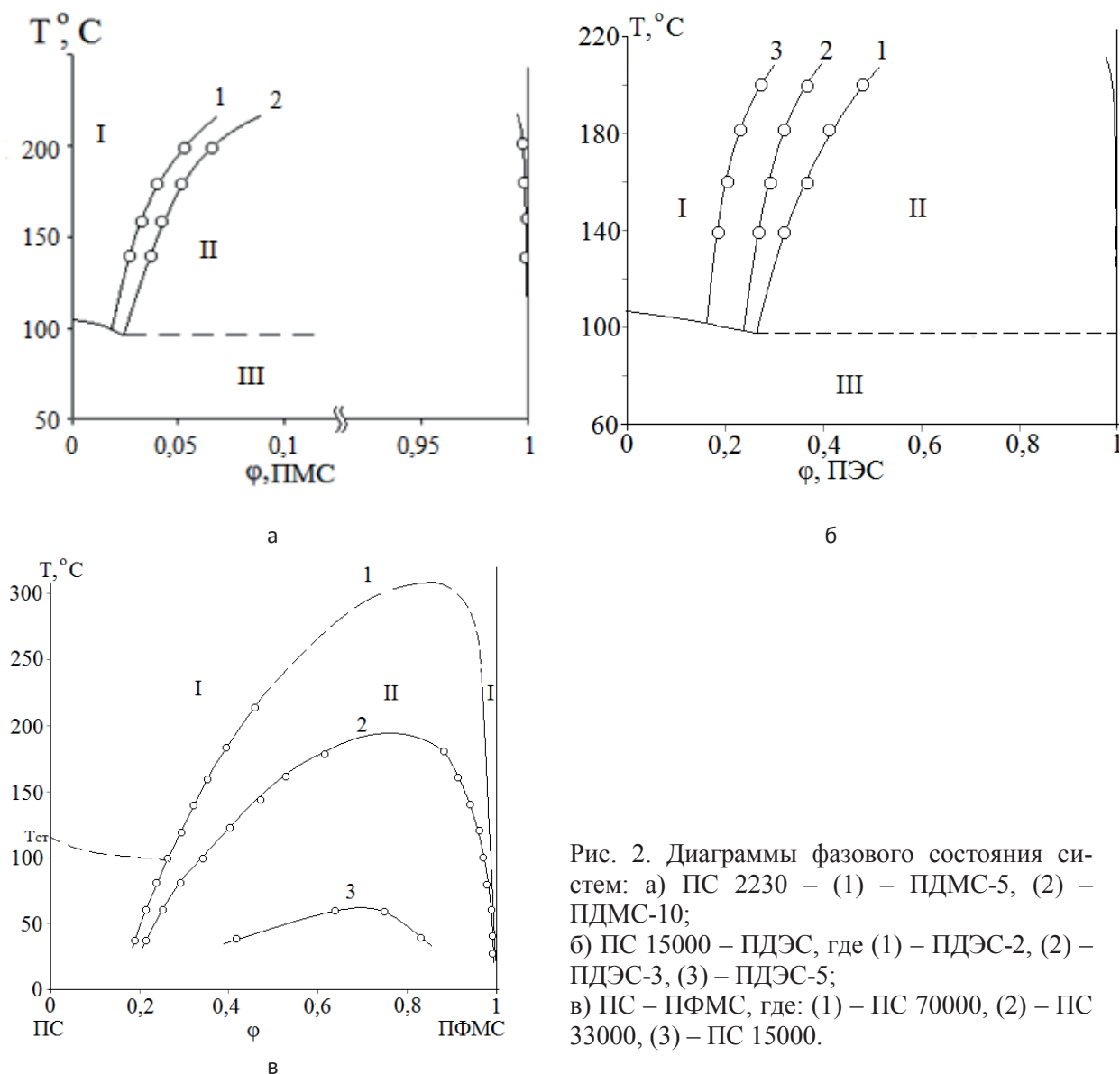


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния систем: а) ПС 2230 – (1) – ПДМС-5, (2) – ПДМС-10; б) ПС 15000 – ПДЭС, где (1) – ПДЭС-2, (2) – ПДЭС-3, (3) – ПДЭС-5; в) ПС – ПФМС, где: (1) – ПС 70000, (2) – ПС 33000, (3) – ПС 15000.

Таким образом, можно говорить о том, что строение мономерного звена олигоорганосилоксана оказывает существенную роль на поведение его смесей с ПС и их взаимную растворимость. Наблюдаемые различия в поведении исследованных систем мы связываем с разницей значений параметров растворимостей  $\delta$  использованных силоксановых олигомеров. Для проверки корректности данного предположения с использованием метода групповых вкладов Ван-Кревелена (1) были рассчитаны значения  $\delta$  для всех объектов исследования [6],

$$\delta = \frac{\sum_i F_i}{\sum_i V_{ri}} \quad (1)$$

где  $F_i$  – константа молекулярного притяжения, характерная функциональной группе мономерного звена,  $V_{pi}$  – величина группового вклада функциональной группы в мольный объем органических жидкостей. С помощью представленного соотношения (2) и экспериментально полученных данных была выполнена оценка размеров гипотетической области значений параметров растворимостей  $\delta$ , внутри которой компоненты могли бы находиться в гомогенном состоянии [7, 8]

$$\delta_2 = \delta_1 \pm \left( \frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right) \sqrt{\frac{RT}{V_r}} \quad (2)$$

где  $\delta_1$  и  $\delta_2$  – параметры растворимостей ПС и полисилоксана,  $r_1$  и  $r_2$  – степени полимеризации компонентов,  $V_r$  – мольный объем,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

Рассчитанная таким образом [9] область гомогенности для расплава ПС с ММ 15000 при температуре 180 °С обозначенная цифрой I на рисунке 3. Можно видеть, ширина области гомогенного раствора уменьшается с увеличением значений ММ ПС, а затем выходит на плато и практически перестает менять свое значение. То есть можно говорить о том, что с ростом ММ совместимость полисилоксанов с ПС не будет меняться, состав же системы будет определяться в первую очередь химическим строением полимера.

На рисунке 3 также представлены фигуративные точки, соответствующие величинам параметра растворимости  $\delta$  исследованных силоксановых олигомеров. Видно, что практически все точки, отвечающие полимерным продуктам, кроме одной, соответствующей ПФМС, находятся в двухфазной области представленной диаграммы. Необходимо отметить, что максимально близко среди всех объектов исследования к «области растворимости» располагается фигуративная точка, соответствующая ПДЭС с наименьшей молекулярной массой, что полностью соответствует экспери-

ментально полученной информации об его максимально (среди отличных от ПФМС объектов исследования) растворимости в ПС.

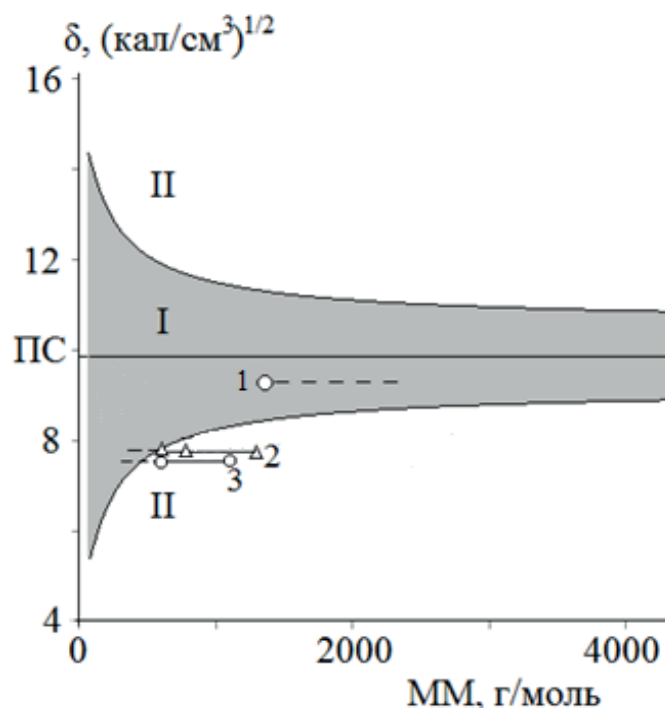


Рис. 3. Зависимость параметров растворимости от их молекулярной массы. I – область полной совместимости компонентов, II – область частичной совместимости компонентов системы. Закрашена область однофазного раствора для ПС 15000, T=180 °C. 1) – ПФМС, 2) – ПЭС различных ММ, 3) – ПМС-5 и ПМС-10.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Левачев С. Лобанова Н.А. // Вестник МИТХТ. – 2012. м Т.7. №5. С.85-89.
2. Жаченков С.В., Грицкова И.А., Левачев С.М., Лобанова Н.А.// Каучук и резина. 2012. №4. С.2.
3. Лобанова Н.А. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ им. М.В.Ломоносова М., 2012.
4. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М: Химия, 1979. 304с.
5. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр «ОДА-2»: методическое пособие. М.: ИФХ РАН, 1996. 36с.



6. *Ван Кревелен Д.В.* Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ.; под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия, 1976. С.416.
7. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М. Химия, 1978. С.544.
8. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М: Янус-К, 1998. С.215.
9. *Потеряев А.А.* Фазовые равновесия, взаимодиффузия и термодинамические параметры смешения в системах полистирол-полисилоксаны: Дис. канд. хим. наук: 02.00.04. ИФХЭ РАН. М.: 2018. С.165.