ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 2, с. 157–164

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.016.4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛ–ПОЛИФЕНИЛМЕТИЛСИЛОКСАН

© 2021 г. А. А. Потеряев[a,*], А. Д. Алиев[a], А. Е. Чалых[a], А. В. Шапагин[a]

[a] Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, 119071, Россия

*e-mail: apoteryaev@gmail.com

Поступила в редакцию 11.02.2020 г.
После доработки 15.06.2020 г.
Принята к публикации 23.06.2020 г.

Методами оптической интерферометрии, ДСК и СЭМ проведены комплексные исследования растворимости и диффузии в системах ПС–ПФМС. Впервые исследованы зоны взаимодиффузии в системах ПС–силоксановый олигомер. Показано, что общая тенденция изменения положения профиля концентраций во времени заключается в его расширении без изменения характера зависимости. В пределах области растворимости наблюдается плавное изменение концентрации силоксанового олигомера в ПС. Построены обобщенные диаграммы состояния систем ПС–полисилоксан. Прослежено влияние молекулярной массы на положение ветвей бинодальных кривых. Показано, что с возрастанием молекулярной массы линейных олигомеров повышается верхняя критическая температура растворения (ВКТР), происходит расширение гетерогенной области, смещение купола бинодалей в область термодеструкции композиций. Для всех исследованных систем определены концентрационные, температурные и молекулярно-массовые зависимости коэффициентов диффузии. Рассчитаны кажущиеся энергии активации диффузии.

Ключевые слова: полистирол, полифенилметилсилоксан, диффузия, фазовые диаграммы, фазовые равновесия

DOI: 10.31857/S0044453721020217

Согласно [1–6], полиорганосилоксаны и их производные широко используются в практике эмульсионной полимеризации в качестве стабилизаторов полимер-мономерных частиц. Полимеризация мономеров различной природы в присутствии нерастворимых в воде кремнийорганических ПАВ привлекательна тем, что позволяет проводить синтез при малых концентрациях ПАВ, получить монодисперсные системы, стабилизировать системы и получать композиции без коагулюма [7–9]. Специфической особенностью использования кремнийорганических ПАВ является то, что в процессе полимеризации меняются состав и молекулярно-массовые характеристики системы, что приводит в ней к фазовому распаду [10]. Для изучения деталей процесса формирования структуры поверхностных слоев на межфазной границе необходима информации о растворимости и коэффициентах диффузии в различных областях составов силоксановых олигомеров в полистирол и влиянии на эти параметры молекулярных масс. В настоящей работе представлены данные по фазовым равновесиями, фазовой структуре и кинетике смешения в системе ПС–полифенилметилсилоксан (ПФМС), которая является удобной для анализа из-за высокой взаимной растворимости компонентов друг в друге.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были выбраны полистиролы с ММ 2230–70000 г/моль производства Sigma-Aldrich с ММР 1.01–1.04 и линейный полифенилметилсилоксан (PFMS) с ММ = 1350 г/моль.

Оптическая интерферометрия. Для проведения измерений использовали интерферометр ОДА-2 [11]. В качестве источника монохроматического света с параллельным лучом использовали гелий-неоновый лазер (λ = 632.8 нм, толщина оптического клина 100 мкм, инкремент показателя преломления Δn = 0.003). Все исследования проводились на пленках ПС толщиной 100 мкм, полученных прессованием при температуре 120°С. Пленка помещалась в диффузионную ячейку между двумя зеркальными полупрозрач-

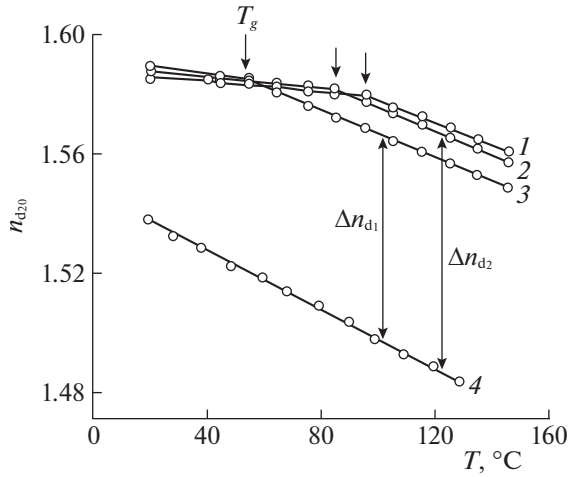

Рис. 1. Температурные зависимости показателей преломления объектов исследования, где: *1* – ПС-15000, *2* – ПС-4100, *3* – ПС-2230, *4* – PFMS. Стрелками обозначены положения температур стеклования соответствующих полимеров.

ными пластинами, образующими между собой угол $\theta \leq 2°$, в которой она нагревалась до необходимой температуры и, затем, приводилась в контакт с ПФМС. Момент приведения в контакт считали временем начала диффузионного эксперимента. Для определения диффузионных характеристик системы фиксировались положения диффузионного фронта в различные моменты времени относительно лабораторной системы координат. Для построения диаграмм фазового состояния использовали ступенчатый режим подъема и понижения температуры с шагом 20° в интервале температур от 20 до 200°C, которая поддерживалась с точностью ±0.5°. Время термостатирования при каждой температуре составляло 20 мин.

Рефрактометрия. Измерения проводили на рефрактометре Аббе Atago NAR-2T в диапазоне температур 20–150°C с точностью ±0.0001. Исследования показателей преломления проводились с целью подтверждения фазовых и физических переходов объектов исследования и для получения информации о разнице показателей преломления между объектами исследования, необходимой для расчета числа интерференционных полос, характеризующих систему и концентрационного диапазона (инкремента показателя преломления), приходящегося на одну полосу с использованием соотношения:

$$N = \frac{n_{d1} - n_{d2}}{0.003}, \quad (1)$$

где n_{d1} и n_{d2} соответственно значения коэффициентов преломления компонентов исследуемой системы, а 0.003 – инкремент показателя преломления, являющийся постоянной величиной при данной конструкции прибора.

СЭМ. Фазовую структуру исследовали на электронном сканирующем микроскопе Jeol JSM U-3. Образец представлял собой пленку заданного состава толщиной 50 мкм полученную из раствора в дихлорэтане. Для выявления фазовой структуры пленки травили в плазме высокочастотного кислородного разряда в течение 20 мин. Фазовую структуру образцов выявляли, используя метод структурного травления в плазме высокочастотного кислородного разряда.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рефрактометрия. Температурные зависимости показателей преломления света n_d представлены на рис. 1. Зависимости являются линейными в пределах одного физического состояния. Кривые *1–3* имеют излом, соответствующий температуре стеклования ПС. Полученные данные необходимы для определения разницы Δn_d для каждой системы в широком диапазоне температур для расчета с помощью соотношения (1) числа интерференционных полос, характеризующих систему и, соответственно, изменения концентрации, приходящейся на эту полосу.

Оптическая интерферометрия. Взаимодиффузия. Типичные интерферограммы зон взаимодиффузии, самопроизвольно возникающие при приведении в контакт фаз ПС и ПФМС, представлены на рис. 2. Для тех систем, где в качестве диффузионной среды использовался ПС с ММ < < 32500 а, б. Можно видеть, что непосредственно после приведения фаз в контакт на интерферограмме (рис. 2а) присутствует оптическая граница. С увеличением области взаимодиффузии в размерах данная граница исчезает, в зоне сопряжения фаз наблюдается непрерывное плавное изменение показателя преломления при переходе от ПС к ПФМС. Такой тип интерферограмм свидетельствует о полной взаимной растворимости компонентов друг в друге. Такая картина сохраняется в довольно широком диапазоне температур (вплоть до комнатной) для систем, в которых в качестве диффузионной среды использовался ПС с ММ < 32500 г/моль. Для более высоких значений ММ полная растворимость в системе не могла быть достигнута или наблюдалась в интервале температур, близких к температуре деструкции ПС. С понижением температуры в этих системах в области разбавленных растворов формируется граница раздела фаз (рис. 2г). Следует отметить, что каждое последующее понижение температуры приводит к формированию фазово-

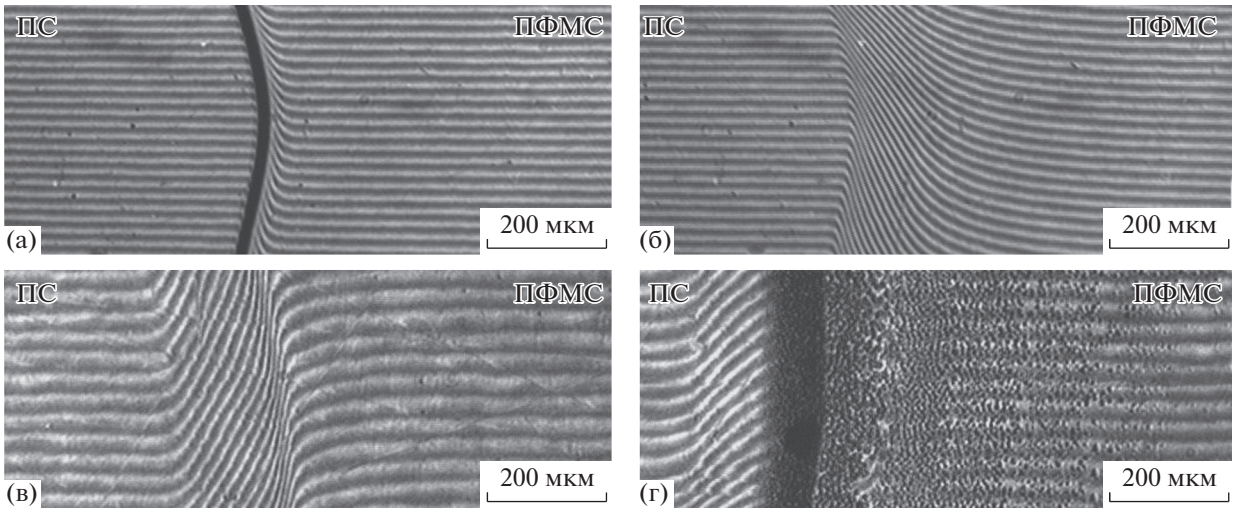

Рис. 2. Интерферограммы зон взаимодиффузии системы систем ПС-15000–ПФМС: а) t = 1 мин, б) t = 65 мин и ПС-32500–ПФМС, в) T = 200°C, г) T = 80°C.

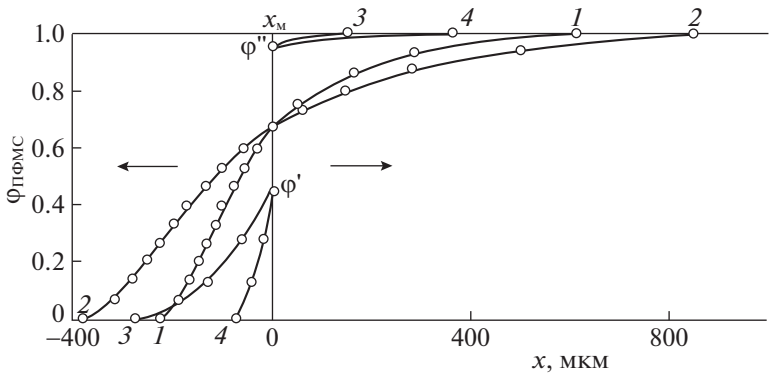

Рис 3. Профили распределения концентраций в системах: ПС 15000–ПФМС при 160°C; t = 26 (*1*) и 104 мин (*2*), ПС 72000–ПФМС при 210°C, t = 18 (*3*) и 109 мин (*4*). Стрелками указаны направления диффузии.

го распада с уникальными характеристиками в области разбавленных по ПС растворов. Число частиц и их размеры существенно снижаются, вследствие снижения концентрации ПС в каждой последующей области.

По полученным интерферограммам были построены профили распределения концентрации (рис. 3) и градиентов концентрации (рис. 4) в зонах взаимодиффузии, рассчитано положение плоскостей Матано–Больцмана (Xм) [12, 13]. Отсутствие изменения положения плоскости Матано–Больцмана в течение всего процесса взаимодиффузии свидетельствует об аддитивности объемов смешения компонентов при формировании растворов ПС и ПФМС.

Видно, что профили распределения концентрации представляют собой выпуклые асимметричные кривые, типичные для систем полимер–растворитель [14, 15], пересекающие плоскость Матано–Больцмана при φ ≈ 0.65, что свидетельствует о концентрационной зависимости коэффициента диффузии (для идеальной диффузионной системы, когда D_v = const, φ ≈ 0.50). Для частично совместимых составов (кривые *3* и *4* на рис. 3) на межфазной границе наблюдается скачок концентраций, значения которого соответствуют значениям составов сосуществующих фаз в системе в данных условиях.

На кривых распределения градиента концентрации, представленных на рис. 4, в области высоких концентраций ПС, т.е. вблизи фазы гомополимера, наблюдается резкое экстремальное изменение $(d\varphi/dx)_{max}$. Положение этого максимума, особенно на начальном этапе диффузионного эксперимента, соответствует “оптической границе” (рис. 3), происхождение которой связано с отклонением лучей от их первоначальной траектории. Во всех случаях с течением времени интенсив-

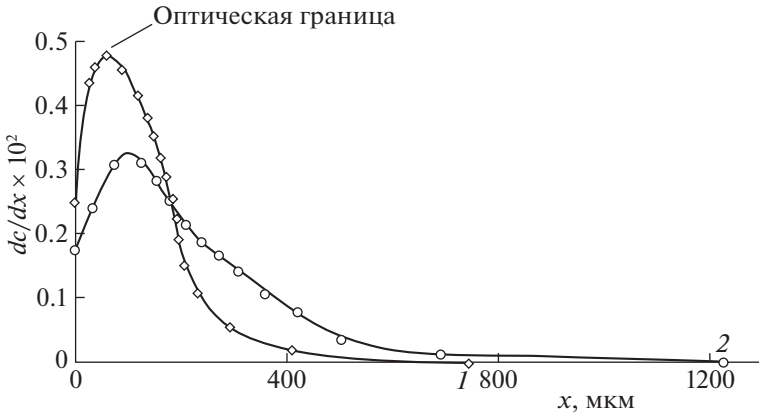

Рис. 4. Распределения градиента концентрации в зонах взаимодиффузии систем (а) ПС 15000–ПФМС при 160°С: t = 26 (*1*) и 104 мин (*2*).

ность градиента концентрации постепенно снижается, максимум $(d\varphi/dx)_{max}$ размывается, а "оптическая граница" постепенно вырождается.

Принципиальное значение для анализа механизма смешения сопряженных фаз имеет информация о движении изоконцентрационных плоскостей в области взаимодиффузии.

Экспериментально установлено, что положение координат любой изоконцентрационной плоскости изменяется во времени по линейному закону в координатах $X \sim t^{1/2}$ (рис. 5). Такой характер зависимости движения изоконцентрационных плоскостей наблюдался для всех температур и молекулярных масс гомополимеров независимо от наличия фазовой границы. Таким образом, можно утверждать, что процесс самопроизвольного смешения ПС и ПФМС подчиняется исключительно диффузионным закономерностям.

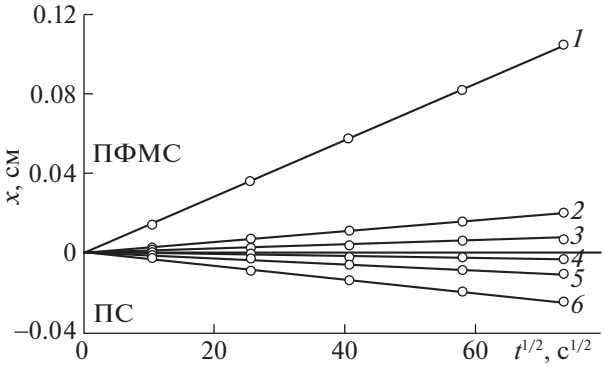

Рис. 5. Кинетика движения изоконцентрационных плоскостей в системе ПС 15000–ПФМС при 180°С; $\varphi_{ПС}$ = 0 (*1*), 0.2 (*2*), 0.4 (*3*), 0.6 (*4*), 0.8 (*5*), 1 (*6*).

Фазовые равновесия. По составам сосуществующих фаз для всех систем были построены бинодальные кривые диаграмм фазовых состояний (рис. 6). Можно видеть, что системы ПФМС–ПС характеризуются диаграммами с ВКТР. Экспериментально критическую температуру удалось зарегистрировать в системах с ПС с ММ = 15000 г/моль и ММ = 32500 г/моль. Необходимо отметить, что с ростом ММ ПС положение критической точки смещается в области более высоких температур и концентраций ПФМС. Зависимости указанных величин от обратной ММ линейны (рис. 6в), а теоретически рассчитанные отличаются от полученных экспериментально незначительно. Для теоретического расчета использовалась линейная экстраполяция значений парного параметра χ в его критическое значение в соответствие с соотношениями [16]:

$$\chi = \frac{\ln\left(\frac{\varphi_1''}{\varphi_1'}\right)/r_1 - \ln\left(\frac{\varphi_2''}{\varphi_2'}\right)/r_2}{2(\varphi_2' - \varphi_2'')}, \quad (2)$$

$$\chi_{кр} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}}\right)^2. \quad (3)$$

На рис. 6б представлены результаты 3D визуализации полученных ДФС с коэффициентами корреляции сплайнов 4 по оси ММ и 5 по шкале концентраций. Показано, что результаты расчета критических точек с помощью построенного сплайна с указанными коэффициентами отличаются от полученных экспериментально и рассчитанных из положений теории Флори–Хаггинса не более чем на 2.5%. Полученные данные можно

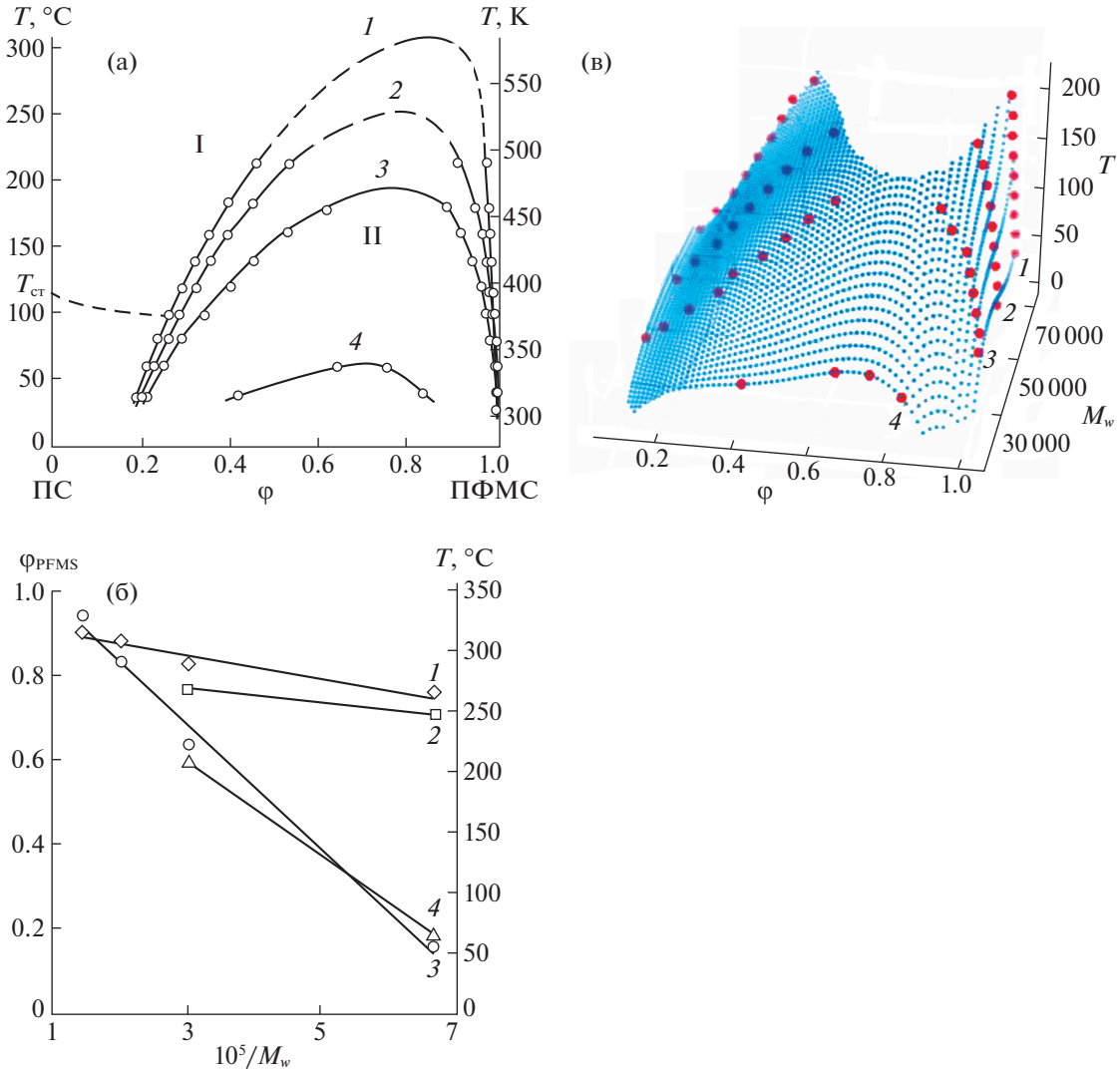

Рис. 6. Диаграммы фазовых состояний системы ПС–ПФМС (а, б), где: *1* – ПС-70000, *2* – ПС-32500, *3* – ПС-50000, *4* – ПС-15000. Области: I – гомогенная, II – гетерогенная. Молекулярно-массовые зависимости критических параметров системы (в): *1* – $\varphi_{теор}$, *2* – $\varphi_{эксп}$, *3* – $T_{теор}$, *4* – $T_{эксп}$.

использовать для генерации срезов диаграммы при различных значениях температуры, концентрации и ММ, оценки состояний системы в областях, отличных от экспериментальных и прогнозирования поведения систем в этих областях.

Обобщенная диаграмма фазового состояния исследованной системы приведена на рис. 7. Для исследованных систем были рассчитаны положения кривых спинодального распада. На диаграмму также нанесены температурные зависимости $T_{ст}$ (рассчитанная по Фоксу–Флори) и температура деструкции композиции. На диаграмме обозначены гомогенное, метастабильное, лабильное состояния и стеклообразное состояние композиции, а также область температурной деструкции композиции. Полученная диаграмма может быть использована для получения информации о состоянии системы в любых областях концентраций и в широком диапазоне температур.

Фазовая структура. Для подтверждения описанных выше фазовых равновесий на примере системы ПС-32500 -ПФМС были проведены исследования фазовой структуры. На рис. 8 представлены СЭМ-изображения морфологии поверхности пленки бинарной системы. Видно, что поверхность характеризуется гетерогенной фазовой структурой типа “матрица–включения”. Исходя из данных рентгено-спектрального анализа по K_α-линиям Si установлено, что дисперсная фаза обогащена ПФМС, а матрица – полистиролом. По микрофотографиям построено распределение фаз по размерам (рис. 9) и рассчитано объемное содержание фаз. Установлено что размер фаз меняется в диапазоне от 200 до 750 нм, а распределе-

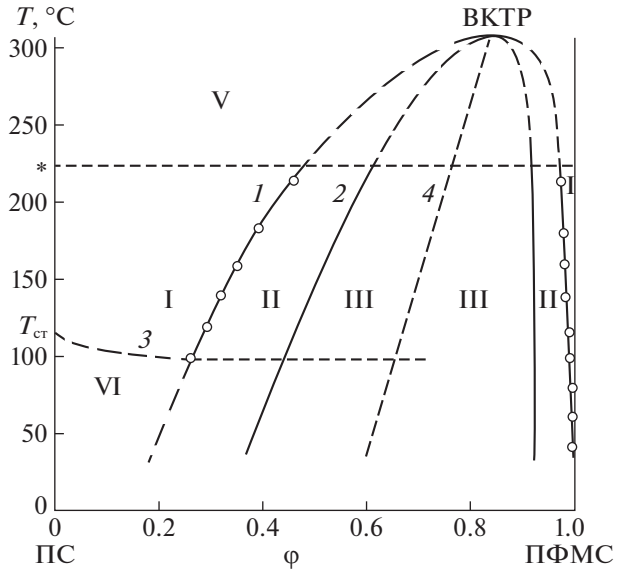

Рис. 7. Обобщенная диаграмма фазовых состояний системы ПС-70000–ПФМС. Области: I – гомогенная, II – метастабильная, III – лабильная, IV – стеклообразная, V – термодеструкции. Кривые: *1* – бинодальная, *2* – спинодальная, *3* – стеклования, рассчитанная по Фоксу–Флори, *4* – диаметр Алексеева.

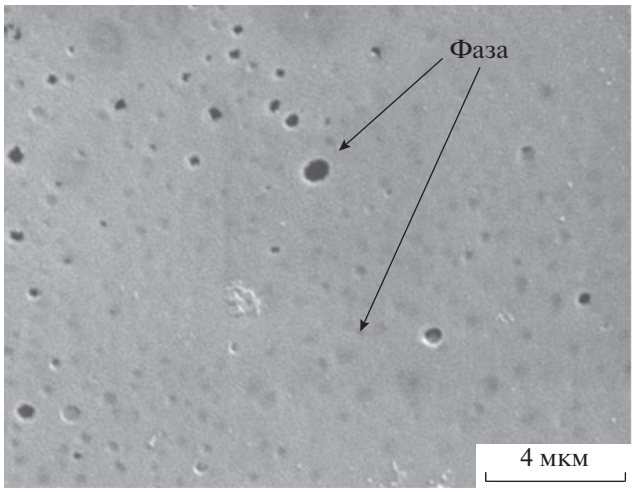

Рис. 8. СЭМ-изображение морфологии поверхности пленки бинарной системы ПС-32500–ПФМС, $\varphi_{ПФМС} = 0.25$.

ние фаз по размерам унимодальное. Объемная доля дисперсной фазы составляет 0.22, что коррелирует с полученной нами ДФС для этой системы.

Диффузия. Концентрационные зависимости D_v, рассчитанных методом Матано-Больцмана для полистиролов различных молекулярных масс представлены на рис. 10. Величина D_v плавно меняется с изменением концентрации. Стоит отметить, что на концентрационной зависимости D_v наблюдается изгиб, который становится менее выраженным с ростом температуры и отсутствует на аналогичных зависимостях для ПС с меньшей молекулярной массой. Положение изгиба соответствует приближению состава системы к области фазового распада (на зависимости представлен соответствующий фрагмент ДФС). Во всех случаях значения коэффициентов взаимодиффузии для сильно разбавленных по ПС растворов сопоставимы со значением коэффициента самодиффузии ПФМС.

Отметим, что температурные зависимости коэффициентов взаимодиффузии в координатах уравнения Аррениуса (рис. 11) линейны. С увеличением температуры наблюдается закономерный рост D_v значения диффузионных характеристик увеличиваются. Кроме того, величины коэффициентов диффузии меняются с изменением состава системы, уменьшаясь при росте концентрации ПС в смеси.

Для исследованной системы из данных, приведенных на рис. 11 были рассчитаны кажущиеся энергии активации. Их концентрационные зависимости приведены на рис. 12. Видно, что значения энергий активации диффузии в растворах занимают промежуточные значения между энергиями активации самодиффузии полистиролов и ПФМС, величина которых соответствует данным, полученным аппроксимацией построенных зависимостей в области чистых компонентов ПС и ПФМС. Рассчитанные таким образом данные находятся в хорошем соответствии с опубликованными ранее в научной литературе [17].

Таким образом, в настоящее время влияние молекулярно-массовых характеристик на фазовые равновесия полимер-полимерных систем подтверждены на примере многих бинарных и трехкомпонентных составов. Развитие полимерного материаловедения связано с дальнейшим накоплением экспериментальных данных (в первою очередь по диаграммам фазовых состояний), а также с выявлением специфических черт конкретных систем. В настоящей работе проведено комплексное исследование зон диффузии системы ПС–низкомолекулярный ПФМС в широком диапазоне концентраций и температур. Показано, что они характеризуются диаграммам аморфного расслоения с ВКТР, которая увеличивается с ростом молекулярного веса и может быть установлена экспериментально для полистиролов с молекулярной массой 32500 г/моль.

Методом Матано–Больцмана рассчитаны значения взаимо- и самодиффузии компонентов в системы, а с помощью их температурных зависимостей – энергии активации.

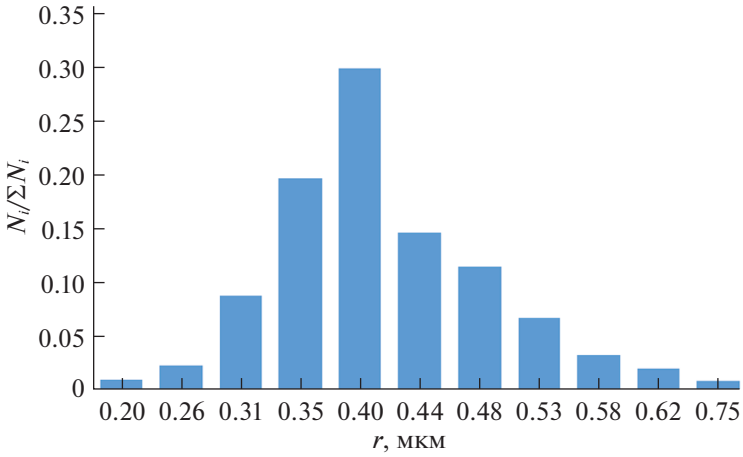

Рис. 9. Гистограмма распределения частиц дисперсной фазы ПФМС в матрице ПС по размерам.

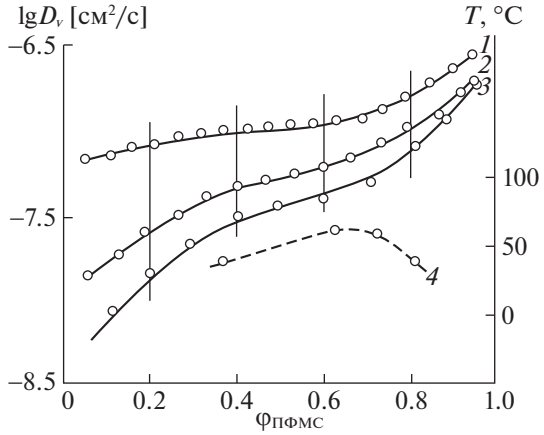

Рис. 10. Концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии для систем ПС-15000–ПФМС, где *1* – 180°C, *2* – 160°C, *3* – 140°C, *4* – фрагмент диаграммы фазовых состояний.

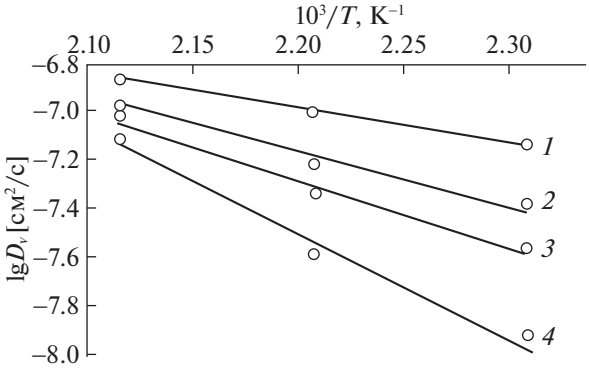

Рис. 11. Зависимости коэффициентов взаимодиффузии в системе ПС–ПФМС от молекулярной массы ПС: $\varphi_{ПС}$ = 0.2 (*1*), 0.4 (*2*), 0.6 (*3*), 0.8 (*4*).

Полученные данные по диффузии и фазовым равновесиям могут быть полезны, например, при выборе условий проведения процесса эмульсионной полимеризации с целью получения частиц необходимого размера и узкого распределения по размерам.

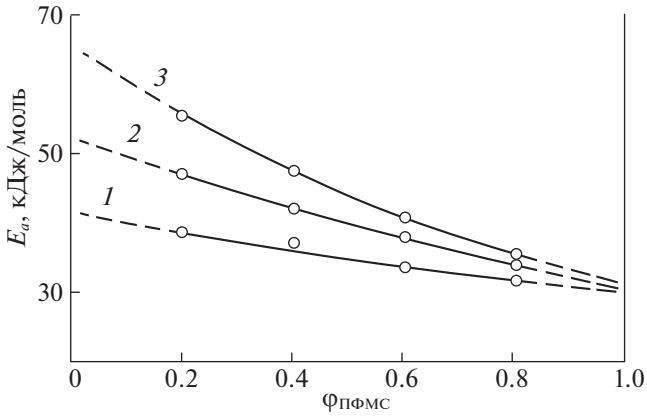

Рис. 12. Зависимости E_a диффузии от состава системы ПС–ПФМС: ПС-15000–ПФМС (*1*), ПС-4100–ПФМС (*2*), ПС-2230 –ПФМС (*3*).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang S., Wang X., Zhang Z.* // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. Iss. 1. P. 178.
2. *Kawaguchi S., Ito K.* Polymer Particles. Advances in Polymer Science, V. 175. Springer. Berlin. Heidelberg. P. 299.
3. *Atanase L.-I., Riess G.* // Polym. Int. 2011. V. 60. Iss. 11. P. 1563.
4. *Galia A., Giaconia A., Iaia V.* // J. Polym. Sci. A. 2004. V. 42. P. 173.
5. *Kamrupi I.R., Phukon P., Konwer B.K.* // J. Supercrit. Fluid. 2011. V. 55. Iss. 3. P. 1089.
6. *Shaffer K.A., Jones T.A., Canelas D.A. et al.* // Macromolecules. 1996. V. 29. Iss. 7. P. 2704.
7. *Gritskova I.A., Chirikova O.V., Shchegolikhina O.I. et al.* // Kolloidnyj Zhurnal. 1995. V. 57. Iss. 1. P. 30.

8. *Liu B., Deng X., Cao S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. Iss. 6. P. 2235.
9. *Khaddazh M., Litvinenko G.I., Gritskova I.A.*//Polym. Sci. Ser. B. 2011. V. 53. P. 283.
10. *Потеряев А.А.* Фазовые равновесия, взаимодиффузия и термодинамические параметры смешения в системах полистирол–полисилоксаны: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХЭ, 2018. 167 с.
11. *Чалых А.Е., Зайгатов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П.* Оптический диффузиометр "ОДА-2": методическое пособие / А.Е. Чалых, А.И. Загайтов, В.В. Громов, Д.П. Коротченко. М.: ИФХРАН, 1996. С. 36.
12. *Han C.C.* Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier, 2001. P. 7455–7459.
13. *Stenlund. H.* Three Methods for Solutions of Concentration Dependent Diffusion Coefficient Visilab Signal Technologies. Finland. 2005. P. 6.
14. *Krevelen D.W. van, Nijenhuis K.* Properties of Polymers. 4th Edition. Elsevier Science. 2009. P. 1030.
15. *Hall L.D.* // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 87.
16. *Krause S.* Polymer Blends / Paul D.R., Newman S. Eds. 1978. V. 1. Ch. 2. P. 16.
17. *Bachus R., Kimmich R.* // Polymer. 1983. V. 24. Iss. 8. P. 964.