

УДК 541.64:536.7:547.538.141

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И МОРФОЛОГИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИСТИРОЛ-ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАН-СТИРОЛ¹

© 2001 г. В. К. Герасимов*, А. Е. Чалых*, А. Д. Алиев*,
Е. С. Транкина**, И. А. Грицкова**

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

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 19.12.2000 г.
Принята в печать 29.05.2001 г.

Получены диаграммы фазового состояния в трехкомпонентных системах ПС-ПДМС-стирол. Определены парные термодинамические параметры смешения компонентов. Показано, что при полимеризации смеси ПДМС-стирол в массе и в суспензии фазовая структура материала, адекватная диаграмме фазового состояния, реализуется при определенной степени конверсии. Специфика возникающей структуры определяется соотношением скоростей полимеризации и диффузии макромолекул полимеров в поверхностный слой частиц другой фазы. Установлено, что в процессе фазового распада в области концентрированных растворов происходит стабилизация фазовой морфологии.

Экспериментальные исследования суспензионной полимеризации стирола в присутствии полиорганосилоксанов показали их высокую эффективность как стабилизаторов частиц [1]. В их присутствии были получены устойчивые полимерные суспензии с малым выходом коагулюма и узким распределением частиц по размерам. Однако детальное исследование коллоидно-химических свойств полисилоксанов [2] показало, что данная группа веществ не является ярко выраженным ПАВ, поэтому возникает вопрос о механизме стабилизации полимер-мономерных частиц в их присутствии. Это в свою очередь требует детального изучения фазового равновесия систем стирол-полиорганосилоксаны-полистирол на разных стадиях полимеризации.

Цель настоящей работы – изучение фазового равновесия и фазовой структуры в трехкомпонентной системе ПС-ПДМС-стирол и бинарной системе ПС-ПДМС.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-33466).

E-mail: vladger@mail.ru (Герасимов Владимир Константинович).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили ПС различных ММ производства фирмы "Waters Associates" и ПДМС марок ПДМС-7000 и ПДМС-15000 производства ГНИИХТЭОС. Основные характеристики использованных полимеров представлены в таблице. Исследования проводили в условиях, близких к условиям проведения гетерофазной полимеризации стирола.

Нами были выбраны два способа создания пересыщения в системах ПС-ПДМС-стирол. Первый способ был связан с изменением состава системы (испарения мономера); второй – с реакцией полимеризации стирола.

Для получения информации о бинодальных кривых трехкомпонентных фазовых диаграмм использовали метод точек помутнения [3]. С этой целью готовили разбавленные растворы смесей полимеров в стироле (~1 мас. %), соотношение ПС и ПДМС в которых меняли в диапазоне 5–70 мас. %. Увеличение концентрации полимеров в растворе достигали самопроизвольным испарением мономера, кинетику испарения регистрировали гравиметрически. Все измерения проводили при нормальных условиях.

Характеристики объектов исследования

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	$T_c, ^\circ\text{C}$	Содержание стирола (об. %), при котором раствор имеет $T_c = 298 \text{ K}$ [4]
ПС-1	33	1.05	100	15
ПС-2	120	1.05	100	20
ПС-3	220	1.07	100	20
ПС-4	310	1.07	100	20
ПС-5	350	1.08	100	20
ПС-6	1100	1.15	100	25
ПДМС-1	13	—	-123	—
ПДМС-2	30	—	-123	—

В процессе концентрирования растворов определяли их оптическую плотность (τ) на микрофотометре MF-4 с автоматической регистрацией результатов измерения. При этом не ограничивались фиксацией только момента фазового распада систем, а наблюдали за изменением их оптических свойств вплоть до полного прекращения процесса десорбции мономера. Остаточное содержание стирола в образцах по данным масс-термического анализа не превышало 3 мас. %.

Обратимость фазового распада раствора доказывали проведением многократных циклов кон-

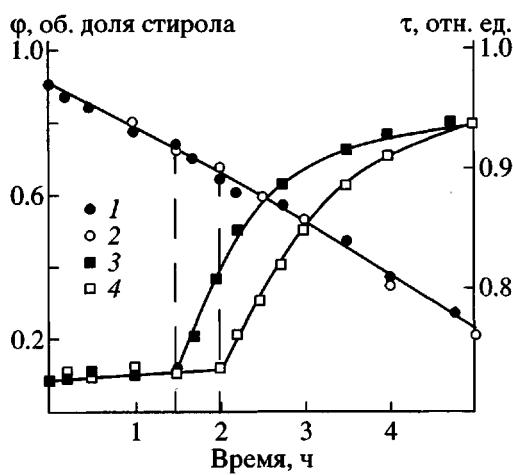


Рис. 1. Кинетические кривые десорбции стирола (1, 2) и изменения мутности растворов (3, 4) систем ПС-5-ПДМС-2-стирол (1, 3) и ПС-4-ПДМС-1-стирол (2, 4) при соотношении ПС : ПДМС = 80 : 20 и температуре 298 К.

центрирование \rightleftharpoons разбавление для каждого соотношения компонентов систем.

Полученные по описанной методике образцы исследовали методами сканирующей (JSM-U3, "Jeol", Япония) и просвечивающей электронной микроскопии (EM-301, "Philips", Голландия). Методики препарирования образцов не отличались от традиционных [5]. Элементный состав частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды определяли на рентгеновском спектрометре с энергетической дисперсией WinEDS.

Для проведения полимеризации стирола в блоке готовили растворы ПДМС-2 и инициатора в стироле, концентрация которых составляла 5 и 10 мас. % соответственно. Полимеризацию проводили в терmostатируемой кварцевой ячейке фототурбидиметра, что позволяло в ходе полимеризации наблюдать за изменением оптической плотности растворов. В качестве инициатора использовали гидроперекись изопропилциклогексилбензола; температура полимеризации 80°C. Структурно-морфологические характеристики полученных таким образом образцов исследовали на их низкотемпературных сколах теми же методами.

В работе также предпринята попытка изучения структуры частиц ПС-сuspензии, полученных по методике [6]. Соотношение мономер : вода = 1 : 10, объемная концентрация ПДМС – от 1 до 4%, инициатора (персульфат калия) 1 мас. % в расчете на стирол; температура 80°C. Согласно данным турбидиметрических наблюдений, реакционная система была устойчивой. Содержание коагулюма в конечном продукте не превышало 1–4%.

Методика препарирования супензий для их анализа с помощью просвечивающего электронного микроскопа EM-301 не отличалась от описанной в работе [7].

Взаимо- и самодиффузию в бинарной системе ПС-стирол исследовали методом оптической интерферометрии на автоматическом диффузиометре ОДА-2 и импульсном градиентном ЯМР-спектрометре "Магнитный резонанс" [8, 9]. Методика проведения измерений и расчета коэффициентов взаимо- и самодиффузии не отличались от традиционных [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика фазового распада

На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые десорбции стирола и изменения мутности раствора. Видно, что для всех систем наблюдается одинаковый характер изменения фазового состояния по мере уменьшения концентрации стирола.

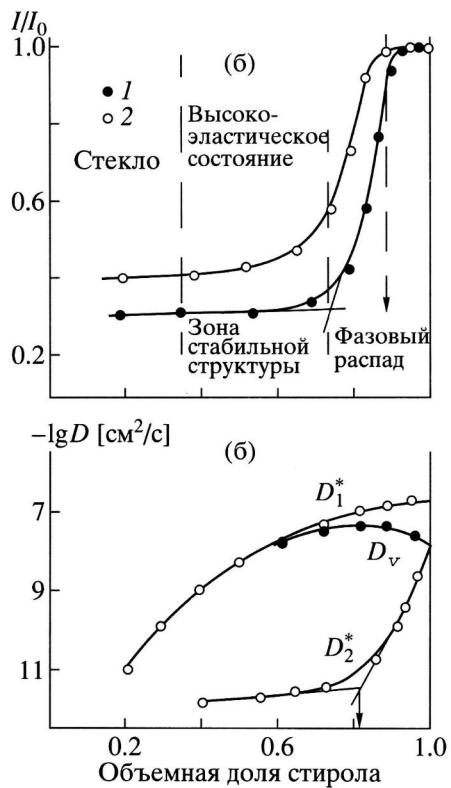


Рис. 2. а – концентрационные зависимости изменения мутности растворов систем ПС-5-ПДМС-2-стирол (1) и ПС-1-ПДМС-1-стирол (2) от содержания в них мономера; б – концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии (D_v) и парциальных коэффициентов самодиффузии ПС-5 (D_2^*) и стирола ((D_1^*) при соотношении ПС : ПДМС = 80 : 20 и температуре 298 К.

В области истинных растворов оптическая плотность системы остается неизменной. При определенной концентрации мономера $\phi_{1, kp}$ мутность системы τ_{kp} резко увеличивается и сравнительно быстро достигает некоторого предельного значения. Концентрационный интервал $\Delta\phi_1$, в пределах которого происходит фазовое превращение, зависит от ММ компонентов. В среднем для систем с большой молекулярной массой ПС ($M > 2 \times 10^5$) концентрационный интервал нарастания мутности в процессе испарения мономера $\Delta\phi_1 \approx 0.2$ об. долей стирола. В предварительных экспериментах установлено, что ϕ_1 и $\Delta\phi_1$ мало меняются с изменением скорости испарения мономера. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией фазового превращения в области разбавленных растворов полимеров является десорбция растворителя.

По кинетическим кривым десорбции и изменения мутности построены концентрационные зависимости изменения мутности растворов от содержания в них мономера (рис. 2). Эти кривые использованы для определения пределов растворимости и построения бинодальных кривых диаграмм фазового состояния. Представленные на рис. 2 концентрационные зависимости оптической плотности I/I_0 имеют S-образный характер. Наибольшие изменения I/I_0 связаны с фазовым переходом. Видно, что для высокомолекулярного ПС кинетика фазового распада приостанавливается в области концентрированных растворов, тогда как для систем с ПС-1 в той же области составов протекают

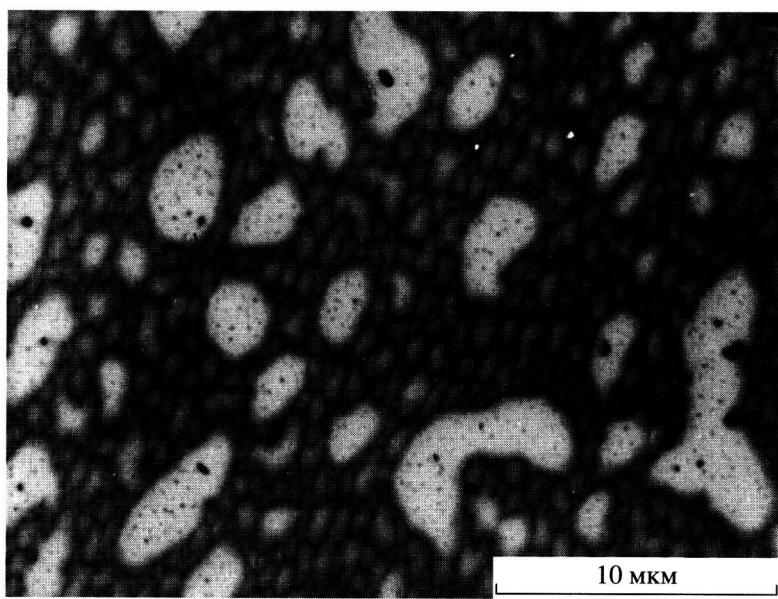


Рис. 3. Структура смеси ПС-1-ПДМС-1, полученной испарением стирола из раствора. Соотношение полимеров ПС : ПДМС = 60 : 40, температура 298 К.

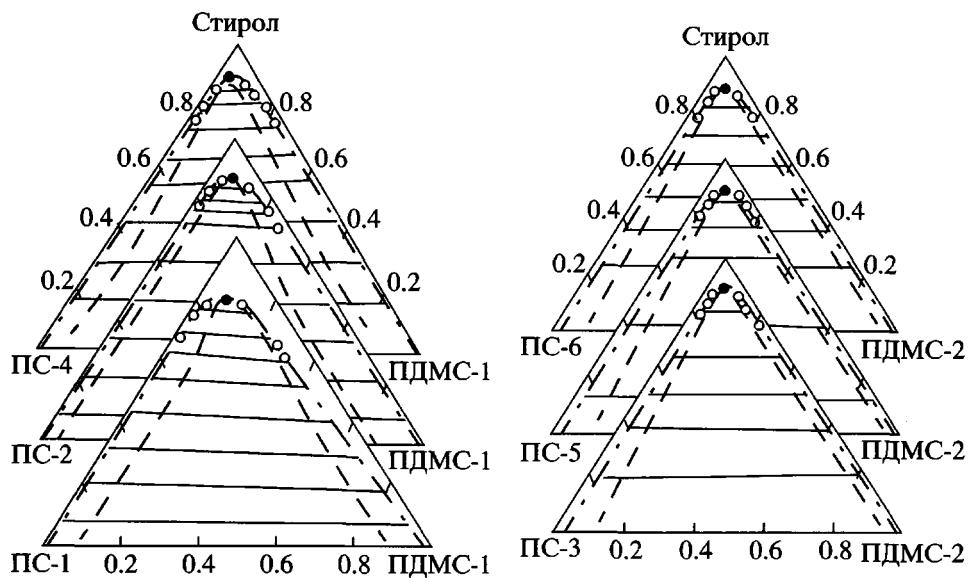


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния систем ПС–ПДМС–стирол. Характеристики полимеров приведены в таблице. Штрихпунктирные кривые – бинодаль; штриховая кривая – спинодаль; сплошные прямые – коноды; темная точка – критическая точка; светлые точки – экспериментально полученные бинодальные точки.

процессы вторичного расслоения, но с крайне медленной скоростью.

Поскольку изменение концентрации исходного раствора от 1 до 5 мас. % не оказывается на кинетических кривых фазового превращения, наблюда-

ется хорошая воспроизводимость кинетической кривой в циклах концентрирование \rightleftharpoons разбавление, и поскольку $\Phi_{1, kp}$ не связаны с условиями испарения мономера, можно утверждать, что полученные экспериментальные точки бинодальных кривых относятся к равновесным состояниям исследуемых систем.

По данным и оптических и электронно-микроскопических исследований, сформировавшаяся в этих условиях фазовая структура (состав сосуществующих фаз, распределение частиц дисперсной фазы по размерам) при дальнейшем увеличении концентрации полимеров в системе практически не меняется. Следует отметить, что образование такой стабильной (не меняющейся более чем за 120 ч наблюдения) фазовой морфологии смесей ПДМС и ПС (типичная микрофотография фазовой структуры представлена на рис. 3) происходит задолго до стеклования дисперсионной среды (ПС). Концентрационная граница этой области нанесена на рис. 2 по данным работы [3]. Это связано, по нашему мнению, с резким понижением трансляционной подвижности в дисперсной фазе и дисперсионной среде макромолекул ПС. На рис. 2б представлены концентрационные зависимости парциальных коэффициентов самодиффузии стирола и ПС и коэффициентов взаимодиффузии. Из рисунка следует, что в концентрационном интервале ста-

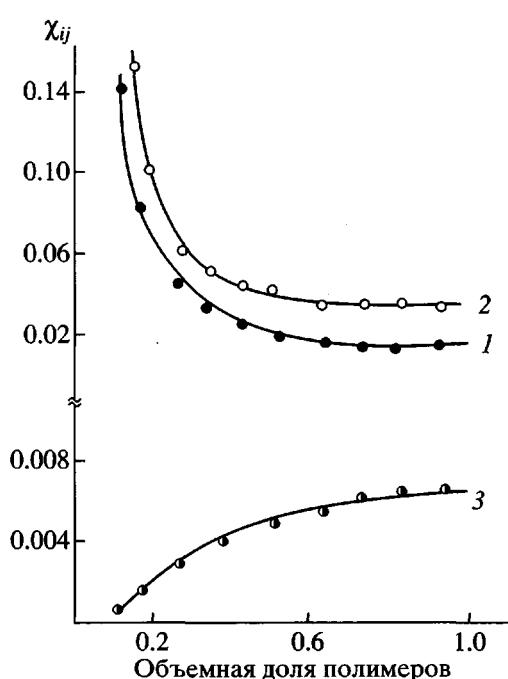


Рис. 5. Концентрационные зависимости парных параметров взаимодействия χ_{12} (1), χ_{23} (2) и χ_{13} (3) в системе ПС-5–ПДМС-2–стирол.

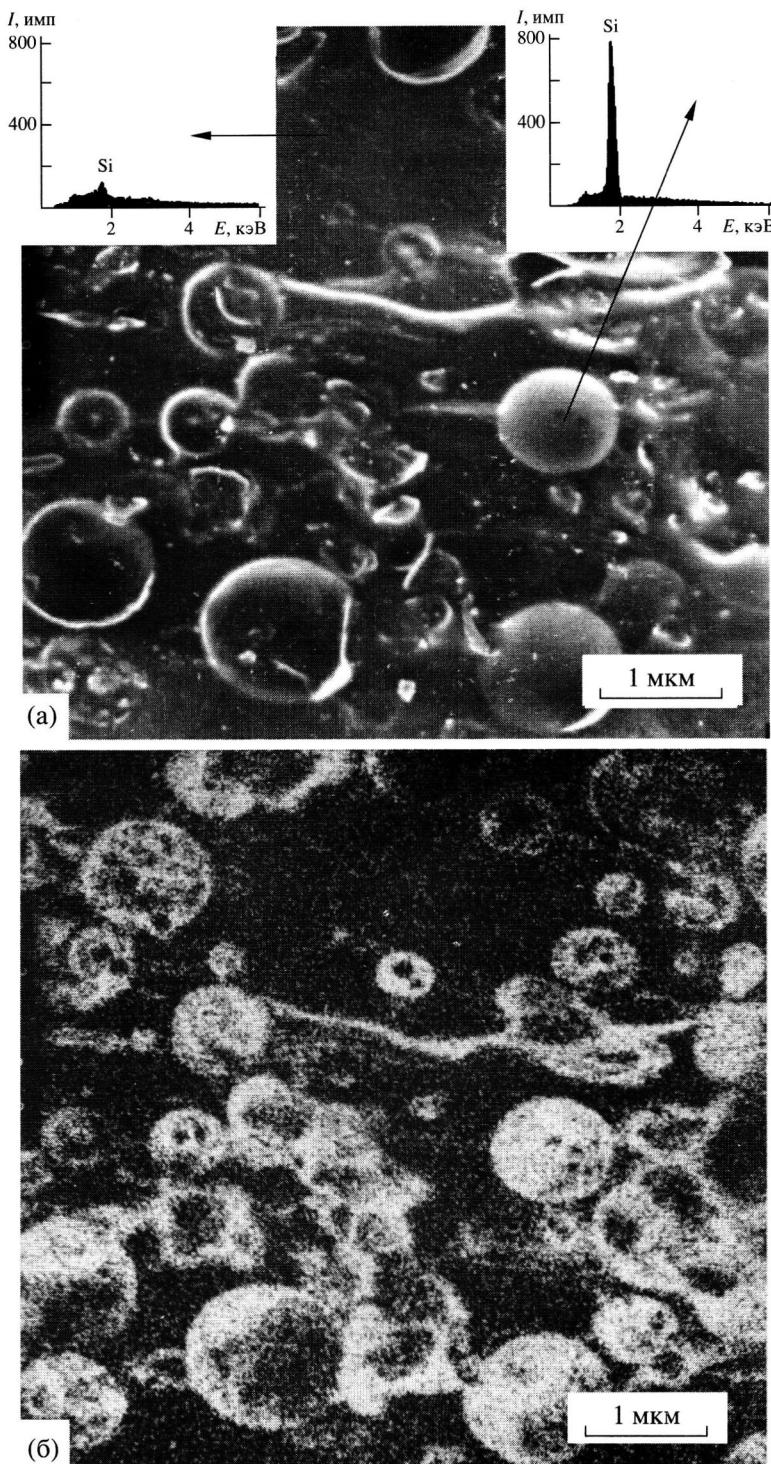


Рис. 6. Структура композиции ПС-1-ПДМС-1, полученной при испарении стирола из раствора. Соотношение компонентов ПС : ПДМС = 80 : 20: а – морфология, б – изображение в характеристическом излучении $K_{\alpha}\text{Si}$.

билизации фазовой структуры происходит резкое уменьшение трансляционной подвижности макромолекул ПС, в то время как коэффициент диффузии стирола не претерпевает особых изменений.

Фазовые равновесия

Диаграммы фазового состояния систем ПС–ПДМС–стирол приведены на рис. 4. С помощью программы Phase 1.1 [11] была проведена количественная обработка бинодальных кривых, в ре-

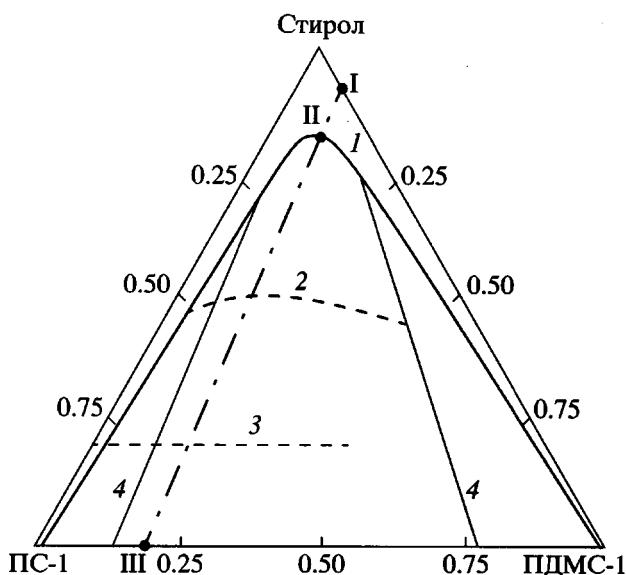


Рис. 7. Диаграмма фазового состояния системы ПС-1-ПДМС-1-стирол: 1 – бинодаль; 2 – линия стабилизации дисперсной структуры; 3 – граница стеклования фазы ПС; 4 – линии, характеризующие изменение составов сосуществующих фаз по данным рентгеновского микроанализа. Штрихпунктирная линия – траектория движения фигуративной точки при полимеризации состава I. II – начало фазового распада; III – брутто-конечное состояние системы.

зультате чего получен состав сосуществующих фаз, построены коноды, спинодали, определены положение критических точек и значения парных параметров взаимодействия компонентов.

Видно, что все диаграммы обращены выпуклостью к вершинам треугольников, соответствующим стиролу. Для систем с ПДМС-2 диаграммы имеют симметричный вид, а для систем с ПДМС-1 – асимметричный. Положение критической точки смещается в ту или иную сторону в зависимости от соотношения ММ полимеров. С увеличением ММ полистирола область гетерогенного состояния расширяется, а критическая концентрация смещается к вершине треугольника.

Спинодальные кривые по-разному прилегают к бинодальным кривым, т.е. протяженность области метастабильных состояний изменяется в различных зонах диаграммы фазового состояния.

Коноды, связывающие составы сосуществующих фаз, которые образуются при фазовом распаде системы, практически параллельны осям составов ПС-ПДМС в случае ПДМС с более высокой ММ. По составам сосуществующих фаз в области стабильной фазовой структуры были рассчитаны парные параметры взаимодействия. Концентраци-

онные зависимости парных параметров χ_{12} , χ_{13} , χ_{23} , характеризующие межмолекулярное взаимодействие ПС-ПДМС (χ_{12}), ПС-стирол (χ_{13}), ПДМС-стирол (χ_{23}), представлены на рис. 5. Обращает на себя внимание факт существенного изменения параметров взаимодействия компонентов при уменьшении содержания стирола. Наиболее интенсивно эти изменения происходят в области менее 40 об. %. Данный факт требует своего дополнительного экспериментального исследования методами ИК-спектроскопии, поскольку может быть связан с изменением конформационного состояния молекул ПДМС.

Структура полимерных композиций

На рис. 6 представлены микрофотографии, иллюстрирующие фазовую структуру систем ПС-ПДМС, образующуюся в гетерогенной зоне диаграммы фазового состояния. Все системы при их переходе под бинодаль претерпевают макрофазное разделение с формированием различных морфологических типов дисперсных частиц – от сферических до сетки из анизодиаметрических образований. Все они, как видно из данных рентгеновского микроанализа, обогащены ПДМС. По соотношению площадей пиков, которые пропорциональны атомной доле Si в фазах, оценен состав сосуществующих фаз и определено положение фигуративных точек в поле диаграммы фазовых состояний (рис. 7). Фазовый состав смеси неравновесен по отношению к бинарной системе, и находится ближе к области стабилизации структуры. Иными словами, данную структуру можно идентифицировать как неравновесную по отношению к составам сосуществующих фаз, но с мало изменяющимися дисперсными характеристиками. Это явление, которое наблюдается и для других составов системы ПС-ПДМС, типично для полимерных смесей [11].

Другой способ формирования смеси полимеров связан с полимеризацией стирола в матрице ПДМС. Как известно, при гетерофазной полимеризации стирола, уже на начальной стадии образуется полимер ММ [1, 2], что позволяет выбрать диаграмму фазового состояния и определить траекторию движения фигуративной точки в концентрационном поле диаграммы фазового состояния (рис. 7). В полном соответствии с диаграммой фазового состояния по мере приближения фигуративной точки к бинодальной кривой вначале наблюдается появление опалесценции (область гетерофазных флуктуаций), а затем резкое нарастание мутности (пересечение бинодальной кривой). Этот эффект, как показали оптические исследования, на-

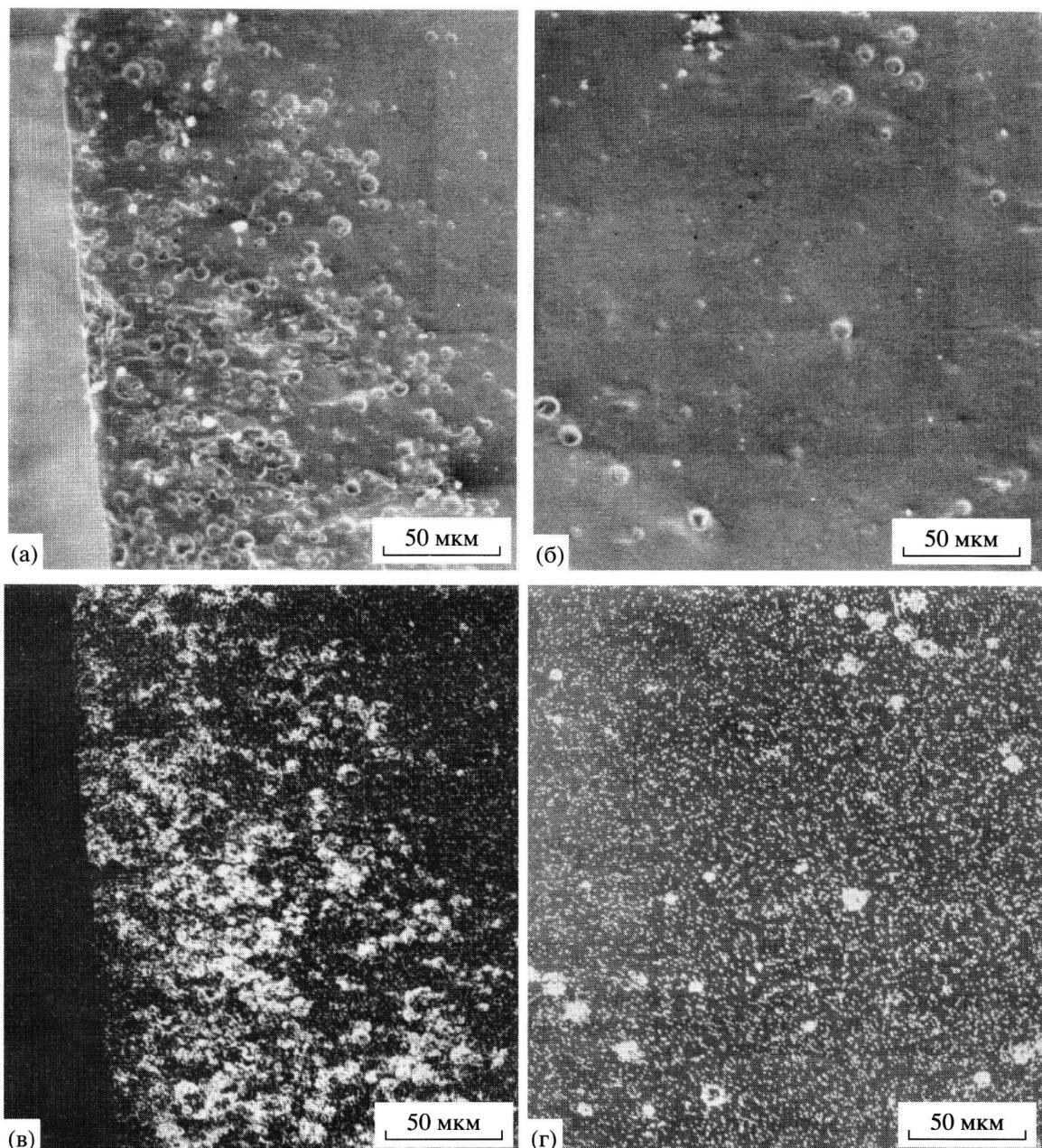


Рис. 8. Морфология (а, б) и изображение в характеристическом излучении $K_{\alpha}Si$ (в, г) композиции ПС-5-ПДМС-2, полученной блочной полимеризацией стирола: а, в – край; б, г – объем образца.

блюдается при степени конверсии 3–4%, что соответствует положению точки пересечения траектории изменения системы с бинодалью.

Спецификой системы, полимеризующейся в массе, по сравнению с системой, полученной через общий растворитель, является неоднородное распределение частиц дисперсной фазы по сечению образца. Типичные микрофотографии структуры системы, полимеризующейся в массе, представлены на рис. 8. Наибольшее количество дисперсной фазы ПДМС сосредоточено вблизи поверхности

образца, хотя непосредственно в приповерхностном слое ПС, контактирующем с высокоэнергетической поверхностью кварца, концентрация ПДМС несколько ниже растворимости ПДМС в ПС. К этому следует добавить, что внутри частиц дисперсной фазы, обогащенной ПДМС, также наблюдается неоднородное распределение кремний-содержащего полимера. Этот эффект, по-видимому, обусловлен продолжающейся полимеризацией мономера внутри выделившейся частички дисперсной фазы.

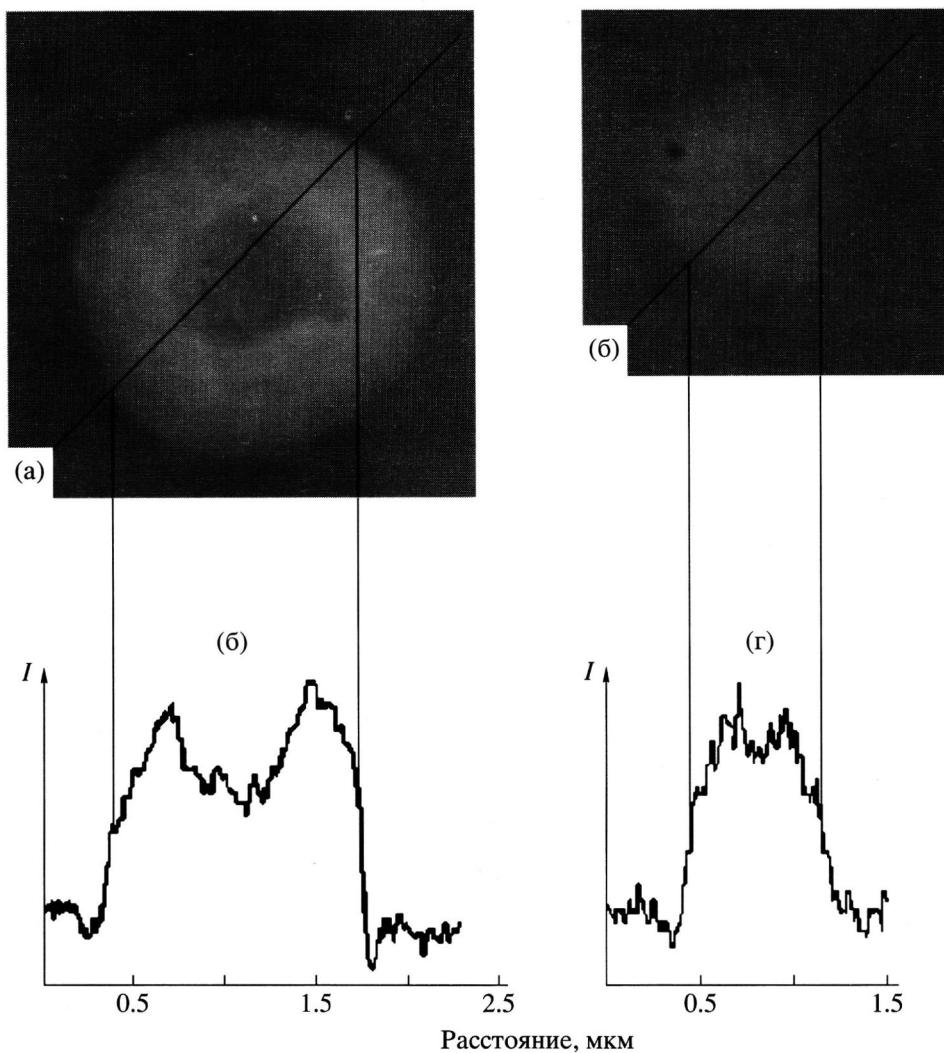


Рис. 9. Микрофотографии частиц, полученных сусpenзионной полимеризацией системы ПДМС-1-стирол (а, в), и соответствующие им профили распределения амплитудного контраста (б, г). Линия на микрофотографиях – направление сканирования.

При сусpenзионной полимеризации полученные частицы дисперсной фазы также неоднородны по распределению внутри них кремнийсодержащего полимера. Об этом можно судить по характеру распределения амплитудного контраста по сечению частицы (рис. 9). Обработка изображения в рамках многослойной модели строения полимер-мономерной частицы [12] показала, что их строение близко к модели ядро-оболочки. Следует иметь в виду, что для более крупных частиц вторичный фазовый распад более выражен, чем для более мелких. Это согласуется с данными, полученными в работе [6], в которой методом ЭСХА показано, что концентрация ПДМС в поверхностном слое значительно превышала его концентрацию в объеме, т.е. и в данном случае можно предполагать, что при сусpenзионной по-

лимеризации стирола происходит фазовый распад в полном соответствии с диаграммой фазового состояния и сопровождающийся вытеснением ПДМС в поверхностные слои полимер-мономерной частицы.

По результатам выполненных исследований можно предположить следующий механизм формирования структуры частиц дисперсной фазы различного геометрического масштаба. В начале полимеризации система ПДМС-стирол находится в однофазном термодинамически равновесном состоянии. ПДМС распределен однородно по объему образца, а в поверхностном слое его концентрация может несколько превышать объемную в связи с иной поверхностной активностью ПДМС. На первой стадии полимеризации при нарастании ММ и концентрации ПС система пере-

ходит от двухкомпонентной к трехкомпонентной. При этом, как нам представляется, распределение ПС неоднородно по объему. Большая его доля сосредоточена в средней части образца, что приводит к вытеснению макромолекул ПДМС из объема к поверхности, т.е. в системе возникает градиент концентрации на фронте полимеризации стирола. Концентрация ПДМС в этой зоне образца непрерывно увеличивается, достигает критического значения (система пересекает бинодаль) и наблюдается интенсивный фазовый распад. Пересыщение системы по ПДМС столь велико, что образуются и быстро достигают значительных размеров макроскопические фазовые частицы, которые являются стоками молекул ПДМС из окружающих их зон. Таким образом, внутри образца формируется область с высокой концентрацией ПДМС. Из этого механизма следует, что в зависимости от скорости процессов диффузии, положения бинодальной кривой, скорости полимеризации (нарастание вязкости), размеров образца могут реализовываться различные фазовые структуры. Если образец характеризуется малыми размерами, то "фронт полимеризации" до начала фазового распада системы успевает достичь границы образца и вытеснить ПДМС на поверхность частиц ПС. Если скорость диффузии существенно превышает скорость полимеризации, то система практически полностью реализует условие равновесной фазовой диаграммы. Наконец, если скорость массообмена сравнима со скоростью фазового распада, то можно ожидать образования структуры матрица-включение с однородным распределением дисперской фазы по объему.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Грицкова И.А., Жданов А.А., Чиркова О.В., Щеголихина О.И. // Докл. АН СССР. 1994. Т. 334. № 1. С. 57.
- Грицкова И.А., Чиркова О.В., Щеголихина О.И., Жданов А.А. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 1. С. 30.
- Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
- Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
- Чалых А.Е., Рубцов А.Е., Алиев А.Д. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микронализ в исследовании полимеров. М.: Наука, 1991.
- Чиркова О.В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХ им. Л.Я. Карпова, 1994.
- Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972.
- Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов Вс.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. М., 1996. Препринт ИФХ РАН 3d-96.
- Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Садомиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского гос. ун-та, 1987.
- Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
- Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
- Бондарев И.Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: ИФХ РАН, 1999.

Phase Equilibrium and the Morphology of the Polystyrene–Polydimethylsiloxane–Styrene System

V. K. Gerasimov*, A. E. Chalykh*, A. D. Aliev*, E. S. Trankina, and I. A. Gritskova****

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

***Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

Abstract—The phase diagrams of several three-component polystyrene–polydimethylsiloxane–styrene systems were studied. The pair thermodynamic parameters of mixing the components were determined. Bulk and suspension polymerizations of polydimethylsiloxane–styrene mixtures were shown to yield a material which acquired the phase structure corresponding to the phase diagram at a certain degree of conversion. The special features of the resulting structure were determined by the ratio between the rates of polymerization and diffusion of polymer macromolecules into the surface layer of particles of another phase. Phase decomposition in the region of concentrated solutions was found to cause phase morphology stabilization.