

УДК 541.64:532.135.547.1'128

## ДВУМЕРНЫЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА НА ГРАНИЦЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ<sup>1</sup>

© 2001 г. В. Н. Измайлова\*, И. А. Грицкова\*\*, С. М. Левачев\*, Т. В. Булатова\*\*,  
А. А. Капустина\*\*, П. В. Нусс\*\*, Г. П. Ямпольская\*

*\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Химический факультет  
119899 Москва, Воробьевы горы*

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

Поступила в редакцию 29.01.2001 г.  
Принята в печать 26.03.2001 г.

Изучены реологические и термодинамические параметры межфазных адсорбционных слоев  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДМС) на границе двух несмешивающихся жидкостей фаз. Обнаружено, что на границе фаз вода-*m*-ксилол формируется двумерная самоорганизующаяся структура ПДМС, характеризующаяся ЖК-состоянием и обладающая тиксотропными свойствами. Эти свойства межфазных адсорбционных слоев существенны при использовании ПДМС в качестве стабилизатора при синтезе ПС-сuspензий с узким распределением по размерам, так как не только повышают устойчивость дисперсий, но и обеспечивают "затечивание" дефектов, возникающих в защитных оболочках при деформации межфазных адсорбционных слоев, т.е. формируется структурно-механический барьер по Ребиндери. Предложена модель двумерной структуры ПДМС на границе раздела вода-*m*-ксилол.

### ВВЕДЕНИЕ

Монослои ПДМС интенсивно исследуются в последние годы в связи с большим интересом к таким системам из-за возможности их широкого практического использования [1–3].

Известно, что ПДМС используют в качестве ПАВ при синтезе ПС-сuspензий с узким распределением по размерам [4]. Поскольку система синтеза представляется в начале двумя несмешивающимися жидкостями, изучение реологических параметров ПДМС на границе жидкость–жидкость важно в связи с задачей оптимизации синтеза.

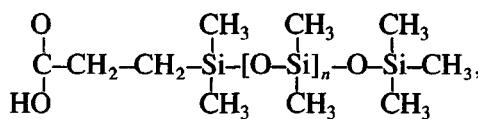
В работах [5, 6] было обнаружено, что ПДМС образует нерастворимые поверхностные пленки на органических жидкостях. ПДМС [5] со средней молекулярной массой  $M \sim 2 \times 10^3$  формирует устойчивые поверхностные пленки на олеиновой кислоте, триолеине, триацетине и этиленгликоле. Кроме того, было предположено [7], что стабильность и не-

растворимость монослоев зависит от молекулярной массы ПДМС и полярности субфазы.

Наибольшее число известных работ касается исследований структурных превращений полимера на границе жидкость–газ, и практически отсутствуют данные о состоянии ПДМС на межфазных границах жидкость–жидкость. Цель настоящей работы – изучение реологических и термодинамических параметров межфазных адсорбционных слоев ПДМС на границе двух несмешивающихся жидкостей.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве ПАВ использовали  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксан (ПДМС) общей формулы



где  $n = 6.2$ ; COO = 6.44%;  $M = 846$ ;  $n_D^{20} = 1.4105$ .

Вязкость образца  $\eta_D^{25} = 3.5$  мПа с; образец синтезирован в ИНЭОС РАН по методике [8].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32129а).

E-mail: Izmailova@colloid.chem.msu.ru (Измайлова Виктория Николаевна).

Состояние пленок ПДМС на поверхности раздела органическая жидкость–воздух зависит от состава поверхности субфазы [9–15]. На воде полимеры адсорбируются в полностью вытянутой конформации и на молекулу приходится большая площадь. Вид изотерм поверхностное давление–площадь подтверждает спиральную конформацию “сжатых” молекул. Предложено несколько типов конформаций для линейных цепей ПДМС [16, 17]. Такие структуры были недавно установлены по спектрам ЯМР  $^{29}\text{P}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  кристаллического ПДМС [8]. Спиральные структуры получаются поворотом на  $50^\circ$ – $40^\circ$  от *транс*-конформации каждой основной связи вдоль цепи. Вытянутая *цис*-*транс*-конформация была предложена для кристаллического ПДМС [18]. Все три возможные структуры представлены на рис. 1.

В качестве неполярной среды использовали *m*-ксилол квалификации ч. Полярная среда – вода дистиллированная. Реологические характеристики межфазных адсорбционных слоев определяли с помощью поверхностного эластовискозиметра [19]. Принцип метода заключается в закручивании диска, расположенного на границе раздела фаз, жестко связанного с динамометром (упругая вольфрамовая нить). Измерения проводили при постоянной скорости вращения столика, регистрируя изменения положения светового зайчика на шкале во времени. Напряжение сдвига, развивающееся в слое,

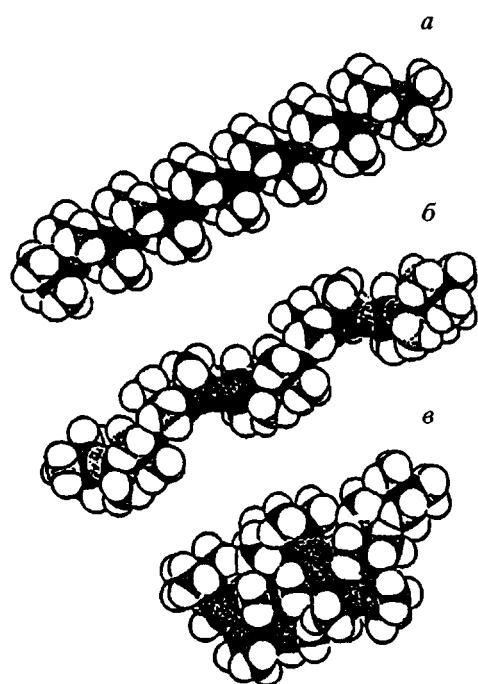


Рис. 1. Возможные конформационные структуры цепей ПДМС: а – *цис*-*транс*-конформация, б – вытянутая спираль, в – спираль Дамасхуна.

пропорционально углу закручивания нити. Поскольку модуль упругости вольфрамовой нити много выше модуля упругости исследованных межфазных адсорбционных слоев, такой режим испытаний обеспечивает постоянство скорости деформации на начальной (линейной) и конечной стадиях развития напряжения сдвига.

В работе использовали вольфрамовые нити с диаметром сечения 0.07 и 0.13 мм.

Межфазное натяжение измеряли статическим методом Вильгельми, который относится к наиболее простым и точным методам исследования межфазных натяжений [20].

Межфазное натяжение на границе раздела вода–раствор ПДМС в *m*-ксилоле измеряли на автоматическом тензиометре “Kruss” (ФРГ), с автоматической регистрацией данных. Точность измерений межфазного натяжения составляет  $\pm 0.1$  мН/м. Использовали пластинку с шероховатой поверхностью из платинового сплава с размерами  $20 \times 10 \times 0.3$  мм. Вес сухой пластиинки составлял 1.48 г.

Регистрацию изменения межфазного натяжения проводили до тех пор, пока показания прибора не переставали изменяться по крайней мере в течение 1 ч.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ПДМС является поверхностно-активным веществом и снижает межфазное натяжение. Изотерма межфазного натяжения  $\sigma_{1,2}(\text{C})$  представлена на рис. 2. В связи с длительностью формирования адсорбционного слоя каждую точку на изотерме считали равновесной, если значение  $\sigma_{1,2}$  не изменялось в течение 40 мин.

Для получения информации о реологических параметрах ПДМС предварительно были определены времена формирования межфазных адсорбционных слоев (рис. 3). Проведенные эксперименты позволили определить время (40 мин), необходимое для формирования межфазных адсорбционных слоев, после которого реологические свойства практически не изменились.

Рисунок 4 иллюстрирует развитие напряжения сдвига при деформировании с постоянной скоростью во времени для межфазных адсорбционных слоев, сформированных на границе раздела фаз вода–*m*-ксилол при разных концентрациях ПДМС. Кривые имеют ярко выраженный максимум, который можно рассматривать как предел прочности структуры слоя. Ему соответствует предельное разрывное напряжение  $P_{rc}$ . При достижении максимума разрушается определенное число связей, не успевающих восстановиться в процессе деформации. Максимумы на кривых показывают, что сформировавшиеся структуры обладают твердо-

образными свойствами. Далее во времени напряжение спадает до стационарного значения, отвечающего вязкому течению разрушенного слоя (плато на кривых).

Напряжение  $P_{ss}$ , поддерживающее стационарное течение, характеризует вязкостные свойства слоя.

На основании кривых рис. 4 построены зависимости  $P_{rs}$  и  $P_{ss}$  от концентрации ПДМС (рис. 5). Значение  $P_{rs}$  увеличивается с ростом концентрации полимера и достигает своего наибольшего значения, равного  $23.9 \times 10^{-3}$  мН/м для 1%-ного раствора ПДМС в *m*-ксилоле. При дальнейшем повышении концентрации ПДМС это значение практически не изменяется.

Напряжение стационарного течения  $P_{ss}$  также увеличивается с ростом концентрации ПДМС, но после достижения  $6.6 \times 10^{-3}$  мН/м в 1%-ном растворе ПДМС в *m*-ксилоле больше не изменяется.

Из кривых на рис. 4 были рассчитаны реологические параметры межфазных адсорбционных слоев ПДМС на границе вода–*m*-ксилол. Полученные данные суммированы в таблице.

Измерение предельного напряжения сдвига при разных скоростях деформации позволяет построить полные реологические кривые (рис. 6). Для межфазных адсорбционных слоев в системе 2%-ный раствор ПДМС в *m*-ксилоле на границе вода–*m*-ксилол кривая течения представлена на рис. 6а. На кривой можно выделить две характерные точки, определяемые как предел текучести. До первого предела текучести  $P_{k1}$  – упруго-пластическая область: в этой области деформации межфазных слоев высокомолекулярных ПАВ обратимы. Механические и термодинамические свойства межфазных адсорбционных слоев характеризуются модулем эластической деформации (таблица). Обратимость деформации обеспечивается изменением энтропии вследствие взаимной ориентации молекул высокомолекулярных ПАВ в межфазном слое.

При напряжениях, больших  $P_{k1}$ , наблюдается участок медленной ползучести с постоянной пластической “шведовской” вязкостью, величина которой составляет  $12.5 \times 10^{-3}$  мНс/м. Ползучесть определяется разрушением некоторого числа связей в структуре межфазного слоя, которые при малых скоростях деформирования успевают восстановливаться.

При достижении второго предела текучести  $P_{k2}$ , который определяется экстраполяцией прямолинейного участка до пересечения с осью абсцисс, структура высокомолекулярных ПАВ в межфазном слое не “выдерживает” стационарного напряжения и разрушается. При напряжениях выше  $P_{k2}$

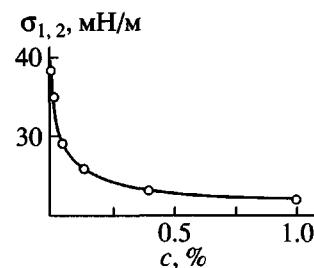


Рис. 2. Изотерма межфазного натяжения на границе раствор ПДМС в *m*-ксилоле–вода.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

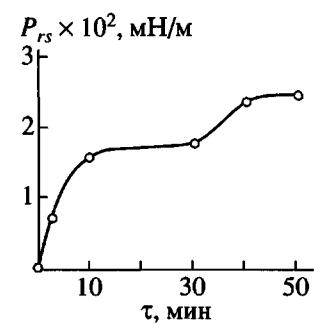


Рис. 3. Зависимость предельного разрывного напряжения  $P_{rs}$  от времени формирования межфазного адсорбционного слоя на границе вода–1%-ный раствор ПДМС в *m*-ксилоле. Скорость деформации  $0.92 \text{ c}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

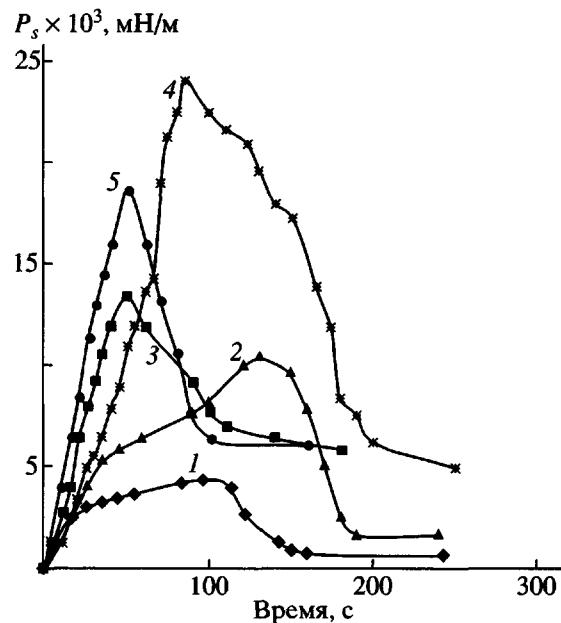


Рис. 4. Развитие напряжения сдвига во времени в межфазных адсорбционных слоях, сформированных на границе раздела фаз вода–*m*-ксилол при концентрации ПДМС 0.2 (1), 0.6 (2), 0.8 (3), 1.0 (4) и 2.0% (5). Скорость деформации  $0.92 \text{ c}^{-1}$ . Время формирования межфазного адсорбционного слоя 40 мин,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

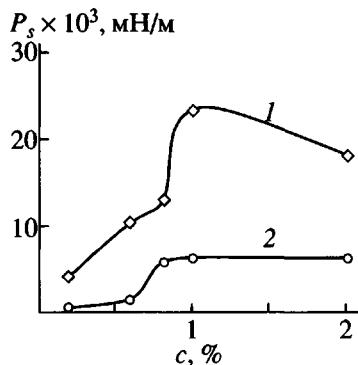


Рис. 5. Зависимость  $P_{rs}$  (1) и  $P_{ss}$  (2) от концентрации ПДМС в м-ксилоле на границе с водой. Время формирования межфазного адсорбционного слоя 40 мин,  $T = 20^\circ\text{C}$ .

межфазный адсорбционный слой течет с минимальной пластической "бингамовской" вязкостью ( $1.3 \times 10^{-3} \text{ мН с/м}$ ). Наличие двух пределов текучести свидетельствует о твердообразности сформированных структур. Зависимость вязкости от напряжения сдвига представлена на рис. 6 б. Считается, что отличие величин шведовской и бингамовской вязкостей в один порядок связано с ориентационными эффектами в процессе течения.

При исследовании развития напряжения сдвига во времени при постоянной скорости деформации для всех межфазных адсорбционных слоев ПДМС на границе вода-м-ксилол обнаружено периодическое изменение напряжения сдвига. По-видимому, структура межфазных адсорбционных слоев ПДМС характеризуется процессами разрушения-восстановления, т.е. проявляет тиксотропные свойства в потоке. На межфазной границе возникает слабая структура, подобная обычным тиксотропным коагуляционным структурным сеткам, в которых структурообразующие частицы (по данным исследования монослоев это спирали молекул ПДМС) связаны ван-дер-ваальсовыми силами. Можно предположить, что межфазный адсорбционный слой представляет собой моносвой молекул ПДМС, расположенных перпен-

дикулярно поверхности раздела вода-м-ксилол и ориентированных гидрофильными карбоксильными группами в сторону воды. Более того, если принять во внимание работы [8, 16, 17], можно говорить о том, что на границе раздела образуется моносвой ориентированных спиралей ПДМС (так называемых спиралей Дамасшуна). В работе [21] также оценивали конформационное состояние молекул ПДМС в нерастворимых монослоях на жидких неводных поверхностях. Авторы считают, что гибкие цепи полимера формируют двумерный статистический клубок. Разрушение монослоя при сжатии сопровождается образованием "складчатой" структуры цепи с последующим переходом макромолекул в спиралевидную конформацию.

Модель двумерной структурной организации макромолекул ПДМС на границе раздела вода-м-ксилол представлена на рис. 7.

Таким образом, на границе фаз вода-м-ксилол формируется двумерная самоорганизующаяся структура ПДМС, характеризующаяся ЖК-составием и обладающая тиксотропными свойствами. Такие межфазные структуры способны повышать устойчивость дисперсий за счет структурно-механического барьера по Ребиндеру. Тиксотропные свойства межфазных адсорбционных

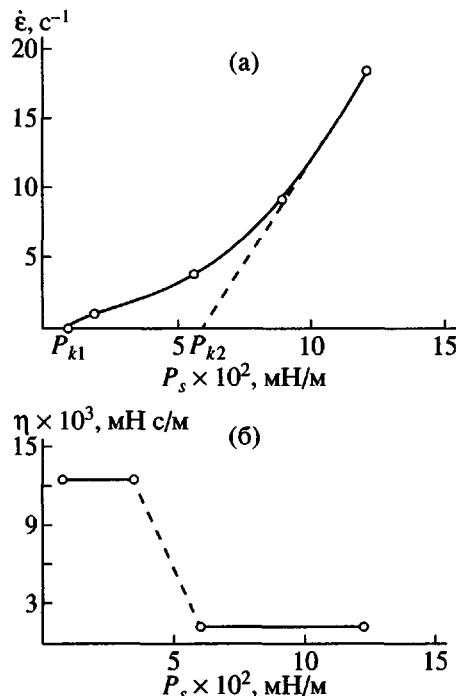


Рис. 6. Зависимость скорости деформации  $\dot{\epsilon}$  (а) и вязкости  $\eta$  (б) от напряжения сдвига на границе вода-2%-ный раствор ПДМС в м-ксилоле.

#### Основные характеристики межфазных адсорбционных слоев на основе ПДМС на границе вода-м-ксилол

при скорости деформации  $0.92 \text{ с}^{-1}$  ( $T = 20^\circ\text{C}$ )

Концентрация раствора ПДМС, об. %	$P_{rs}, \text{мН/м}$	$P_{ss}, \text{мН/м}$	$\eta_s, \text{мН с/м}$	$E_s, \text{мН/м}$
0.2	4.5	0.8	0.8	2.5
0.6	10.6	1.8	1.9	4.0
0.8	13.3	6.1	6.6	5.2
1.0	23.9	6.6	7.1	9.8
2.0	18.7	6.6	7.1	9.8

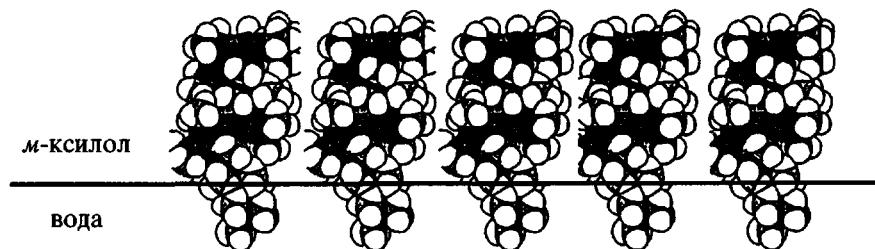


Рис. 7. Расположение молекул ПДМС на границе вода—*m*-ксилол.

слоев ПДМС усиливают эффективность стабилизирующего действия, так как обеспечивают “зачечивание” дефектов при разрушении слоя и повышают его устойчивость к разрушению.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсланов В.В. // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 1. С. 3.
2. Gaines G.L. // J. Polym. Sci. C. 1971. V. 34. № 1. P. 115.
3. Owen M.J., Kendric T.C. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 27. № 1. P. 46.
4. Грицкова И.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И., Жданов А.А. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 1. С. 30.
5. Banks W.H. // Nature. 1954. V. 174. № 4425. P. 356.
6. Ellison A.H., Zisman W.A. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. P. 416.
7. Jarvis N.L. // Colloid. Interface Sci. 1969. V. 29. № 34. P. 647.
8. Schilling F.C., Gomez M.A., Tonelli A.E. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 24. P. 6552.
9. Noll W. // Pure Appl. Chem. 1966. V. 13. № 12. P. 101.
10. Noll W., Steinbach H., Sucher C. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1971. V. 34. № 1. P. 123.
11. Steinbach C., Sucher C. // Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 14. № 1. P. 43.
12. Knobler C.M., Desai R.C. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1992. V. 43. № 2. P. 207.
13. Pertsin A.J., Gorelova M.M., Levin V.Y., Makarova L.I. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 45. № 7. P. 1195.
14. Gorelova M.M., Levin V.Y., Pertsin A.J., Makarova L.I. // Chem. Macromol. Symp. 1991. V. 44. № 3. P. 317.
15. Белоусов С.И., Sautter E., Годовский Ю.К., Макарова Н.Н., Pechhold. W. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 9. С. 1532.
16. Damaschun V.G. // Kolloid-Z. 1962. V. 180. № 1. P. 65.
17. Flory P.J. Statistical Mechanics of Chain Molecules. New York: Wiley, 1969. Ch. 5.
18. Tsvankin D.Y., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Y.K., Svisstunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
19. Измайлова В.Н., Ямпольская Г.П., Туловская З.Д. // Коллоид. журн. 1998. Т. 60. № 5. С. 598.
20. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994.
21. Огарев В.А. // Коллоид. журн. 1997. Т. 59. № 5. С. 676.

### Two-Dimensional Rheological Characteristics of Poly(dimethylsiloxane) at the Interface of Two Immiscible Liquids

V. N. Izmailova\*, I. A. Gritskova\*\*, S. M. Levachev\*, T. V. Bulatova\*\*,  
A. A. Kapustina\*\*, P. V. Nuss\*\*, and G. P. Yampol'skaya\*

\* Faculty of Chemistry, Moscow State University,  
Vorob'evy gory, Moscow, 119899 Russia

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

**Abstract**—The rheological and thermodynamic parameters of interfacial adsorption layers of  $\alpha$ -(carboxyethyl)- $\omega$ -(trimethylsiloxy)-poly(dimethylsiloxane) at the interface of two immiscible liquid phases are studied. The formation of a two-dimensional self-organizing poly(dimethylsiloxane) structure at the water-*m*-xylene interface is discovered; this structure occurs in the LC state and displays thixotropic properties. These properties of interfacial adsorption layers are important for the use of poly(dimethylsiloxane) as a stabilizer in the synthesis of polystyrene suspensions with a narrow size distribution, because they not only enhance the stability of dispersions but also ensure healing of defects emerging in protective shells during the deformation of interfacial adsorption layers; that is, a structural-mechanical barrier (according to Rehbinder) is formed. A model of the two-dimensional structure of poly(dimethylsiloxane) formed at the water-*m*-xylene interface is proposed.