

УДК 541.64:539.2:536.7

## СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА С ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛИСИЛОКСАНАМИ<sup>1</sup>

© 2002 г. И. С. Тюкова, А. Х. Хасанова, А. И. Суворова

Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.  
Принята в печать 27.11.2001 г.

Методами поляризационной микроскопии, обращенной газовой хроматографии и ДТА изучены структура смесей кристаллического ПЭО с аморфными полидиметилсилоксаном и полиметилфенилсилоксаном. Получены концентрационные зависимости температуры плавления и степени кристалличности в этих смесях. Методом статической интервальной сорбции определена энергия Гиббса смешения полимеров и их смесей с хлороформом, которые использованы для расчета энергии Гиббса смешения полимеров друг с другом по термодинамическому циклу. Показано, что предел совместимости, найденный по депрессии температур плавления кристаллического компонента в смесях с полисилоксантами, и отрицательные значения энергии Гиббса смешения полимеров соответствуют областям малых содержаний полисилоксанов (до 15–20 мас. %), что отвечает растворимости последних в аморфной части структуры ПЭО.

Использование кристаллического ПЭО в качестве матрицы для создания различных тонкопленочных устройств (сенсоры, токопроводящие системы и т.д.) [1, 2] способствует привлечению внимания исследователей к различным способам модификации его структуры, поскольку свойства материалов на основе ПЭО зависят от степени кристалличности и размера кристаллических образований в материале. Одним из эффективных методов изменения структуры ПЭО является его смешение с аморфными полимерами [3–7].

Поскольку токопроводящие пленки ПЭО, дипированные неорганическими солями, можно получить через стадию растворения, представляет интерес исследование структуры полимерной матрицы, формируемой по мере испарения растворителя. Структурные характеристики смесей ПЭО со стеклообразными полимерами изучены в работах [5–9]. Термодинамика смешения полимеров исследована значительно в меньшей степени и касается главным образом параметра сродства

компонентов  $\chi_1$ , определяемого по депрессии  $T_{\text{пл}}$  ПЭО [6–8, 10]. Влияние эластомерных модификаторов на структуру ПЭО практически не исследовано.

Цель настоящей работы – изучение влияния линейных полисилоксанов (полидиметил- и полиметилфенилсилоксанов) на структурообразование и термодинамику смешения с кристаллическим высокомолекулярным ПЭО при формировании системы из раствора. В структуре ПЭО и полисилоксанов имеется некоторая аналогия: компоненты содержат в основной цепи атомы кислорода  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$  и  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ , придающие макромолекуле высокую термодинамическую гибкость [11]. Именно кислород простой эфирной связи обеспечивает взаимодействие между полимером и ионами вводимого в систему электролита [12]. В этой связи смешение ПЭО с полисилоксантами, которые при дипировании также способны образовывать токопроводящие системы, представляет интерес для создания практически важных полимерных систем. Использование полисилоксанов с разными по природе заместителями позволяет выявить их роль в образовании структуры смесей ПЭО и ее влияние на термодинамические характеристики системы.

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-96454) и Американского фонда гражданских исследований и развития CRDF (грант REC-005.2000).

E-mail: Irina.Tyukova@usu.ru (Тюкова Ирина Степановна).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленный полиэтиленоксид ( $M_\eta = 5.0 \times 10^6$ ) и полисилоксаны: ПДМС с  $M_\eta = 1.2 \times 10^5$  и полиметилфенилсилоксан (ПМФС) с  $M_\eta = 5.7 \times 10^5$ . Полисилоксаны синтезировали в Научно-исследовательском институте синтетического каучука им. С.В. Лебедева (Санкт-Петербург), они не содержали виниловых группировок в цепи. В качестве сорбатов использовали хлороформ и четыреххлористый углерод.

Полимерные композиции готовили в виде пленок, отливая их из 1%-ных трехкомпонентных растворов в хлороформе на тefлоновую подложку с последующим удалением растворителя при 25°C и атмосферном давлении, а затем при вакуумировании до ~10 Па при той же температуре. Толщина пленок составляла 60–70 мкм.

Изучали сорбцию паров хлороформа индивидуальными полимерами и их смесями. Использовали весовой вариант статической изотермической (25°C) интервальной сорбции [13]. Весами служили кварцевые спирали с чувствительностью 0.4–0.6 мм/мг. Равновесное давление паров хлороформа фиксировали с помощью U-образных ртутных манометров. Погрешность в определении давления пара не превышала 1%, количества сорбированного вещества – 1–2%.

Хроматографические измерения проводили с помощью газового хроматографа "Chrom-4" с детектором по теплопроводности и гелием в качестве газа-носителя. Сорбатом служил  $\text{CCl}_4$ . Исследования выполняли в диапазоне 30–100°C. Из температурной зависимости параметра удерживания оценивали температуру плавления кристаллической фазы и степень кристалличности системы по методике [14]. Эти же параметры определяли методом ДТА со скоростью нагревания 5 град/мин.

Морфологию смесей в пленках исследовали с помощью поляризационного микроскопа "ПОЛАМ-112".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки ПЭО имели типичную для этого полимера сферолитную структуру. В смесях, содержащих менее 20 мас. % полисилоксанов ( $\omega_1$ ), наблюдалась анизотропная, но несферолитная структура. Повышение содержания эластомеров в смеси до 30 мас. % приводило к появлению небольших отрицательных по знаку сферолитов ПЭО на фоне анизотропной структуры. Размеры этих кристаллических образований увеличивались при воз-

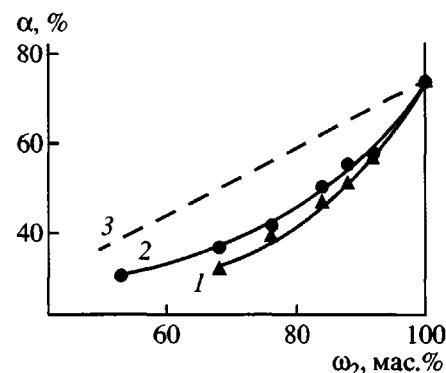


Рис. 1. Концентрационная зависимость степени кристалличности в смесях ПЭО-ПМФС (1) и ПЭО-ПДМС (2). 3 – расчет по аддитивной схеме.

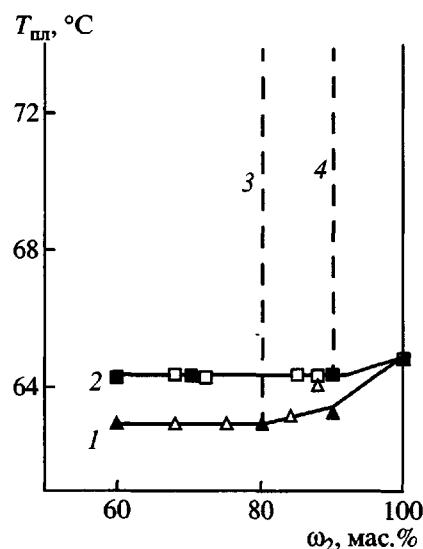


Рис. 2. Концентрационная зависимость  $T_{\text{пл}}$  систем ПЭО-ПМФС (1) и ПЭО-ПДМС (2), полученные методами ОГХ (светлые точки) и ДТА (темные точки). Штриховые линии – границы аморфного фазового разделения в системах ПЭО-ПМФС (3) и ПЭО-ПДМС (4).

растании доли полисилоксанов в смеси, а их концентрация понижалась.

Данные рис. 1 показывают, что степень кристалличности  $\alpha$  смесей ПЭО–полисилоксаны уменьшалась с увеличением доли аморфного компонента. Понижение кристалличности систем происходило в большей степени, чем это должно быть при простом разбавлении кристаллического компонента аморфным. Степени кристалличности смесей ПЭО с ПДМС и ПМФС близки по величине.

Температуры плавления смесей, определенные методами ОГХ и ДТА, приведены на рис. 2.

Параметры  $\gamma_e/L$  для систем ПЭО–ПДМС и ПЭО–ПМФС

Содержание ПЭО в смеси $\omega_2$ , мас. %	$a$	$(\gamma_e/L) \times 10^{-5}$ ,	$a$	$(\gamma_e/L) \times 10^{-5}$ ,
		$\frac{\text{Дж}/\text{м}^2}{\text{м}}$		$\frac{\text{Дж}/\text{м}^2}{\text{м}}$
		ПЭО–ПДМС	ПЭО–ПМФС	
88	–	–	0.003	3.20
76	0.002	0.82	0.008	3.91
68	0.004	0.98	0.013	4.82

Результаты обоих методов хорошо коррелировали друг с другом, поэтому концентрационные зависимости  $T_{\text{пл}}$ , определенные двумя методами, при проведении дальнейших расчетов усреднены. Из рисунка видно, что смешение ПЭО с ПДМС и ПМФС приводит к незначительному понижению  $T_{\text{пл}}$  ПЭО (1–3 К), что, в соответствии с известными теоретическими представлениями [15, 16], характерно для слабо взаимодействующих компонентов.

Введение аморфного компонента изменяет не только степень кристалличности системы, но отражается на размере кристаллических структур. На основании данных по депрессии  $T_{\text{пл}}$  по уравнению [10, 17]

$$1/L = a\Delta h_2(1 - \alpha)\phi_1^2/2\gamma_e$$

( $a = (T_{\text{пл}}^0 - T_{\text{пл}})/T_{\text{пл}}^0\phi_1^2$ ;  $T_{\text{пл}}^0$  – температура плавления ПЭО;  $\Delta h_2$  – теплота плавления кристалла ПЭО в единичном объеме, равная  $2.4 \times 10^8 \text{ Дж}/\text{м}^3$ ;  $\phi_1$  – объемная доля аморфного компонента в смеси) был рассчитан структурно чувствительный параметр  $\gamma_e/L$ , зависящий от межфазной энергии, отнесенной к единице площади складчатой поверхности ламелярного кристалла  $\gamma_e$  и толщины ламели  $L$ . В таблице приведены результаты расчета морфологических параметров кристаллитов ПЭО в его смесях с полисилоксанами. Видно, что значения  $\gamma_e/L$  возрастают с увеличением доли аморфного компонента в смесях. Это свидетельствует об уменьшении толщины ламелей ПЭО в смеси. Понижение толщины ламелей может быть связано, согласно работе [18], с вовлечением части кристаллического ПЭО в смешанную аморфную фазу.

Небольшое понижение  $T_{\text{пл}}$ , наблюдаемое в смесях, обогащенных кристаллическим ПЭО, и

более сильное уменьшение степени кристалличности смесей, по сравнению с рассчитанной по аддитивной схеме (рис. 1), связано, согласно современным представлениям [19], с проникновением аморфного компонента в межламелярное пространство сферолитов ПЭО или в аморфную часть его структуры. При дальнейшем повышении количества аморфных полисилоксанов в смесях  $T_{\text{пл}}$  не меняется (рис. 2), и степень кристалличности приближается к ее аддитивному значению (рис. 1). Это можно рассматривать как достижение системой предела взаимной растворимости компонентов. Подобное поведение указывает на частичную совместимость ПЭО и полисилоксанов в смешанной аморфной фазе, которое проявляется в ограниченной области составов с содержанием ПЭО более 80 мас. %.

Выше  $T_{\text{пл}}$  в пленках смесей ПЭО–ПМФС, содержащих менее 80% ПЭО, визуально наблюдалось помутнение, свидетельствующее об аморфном фазовом разделении, проходящем в расплаве сразу вслед за плавлением кристаллической фазы. Такое поведение систем – следствие несовместимости компонентов в расплаве. Пленки, обогащенные ПЭО, оставались прозрачными в изученном диапазоне температур. Для системы ПЭО–ПДМС совместимость компонентов в расплаве достигалась в более узком диапазоне составов – при содержании ПЭО более 90%. На рис. 2 схематически проведены линии 3 и 4, разделяющие гомогенные и гетерогенные аморфные системы ПЭО–полисилоксаны.

Для оценки термодинамического взаимодействия компонентов в указанной области составов были проведены сорбционные исследования. На рис. 3 приведены изотермы сорбции паров хлороформа индивидуальными полимерами и пленками смесей ПЭО–ПМФС изученных составов. Изотермы сорбции для смесей ПЭО–ПДМС имели вид, аналогичный полученному для смесей ПЭО–ПМФС. Сорбционные кривые для индивидуальных полисилоксанов подобны кривым поглощения сорбатов каучуками [20, 21]. Изотерма сорбции ПЭО существенно отличается от сорбционных кривых полисилоксанов. На начальном участке изотермы сорбционная способность ПЭО очень мала, что характерно для кристаллических полимеров [22]. При  $p_1/p_1^0 \sim 0.5$  поглощение сорбата полимером резко возрастает. Такой характер изотермы сорбции паров хлороформа связан с изотермическим плавлением кристаллитов полимера в процессе сорбции.

Сравнение взаимного расположения изотерм смесей показывает, что в области малых давле-

ний паров хлороформа кривые для двухкомпонентных систем располагаются ниже, чем сорбционные кривые индивидуальных компонентов. Это свидетельствует о взаимодействии полимерных компонентов между собой, что ухудшает сорбцию паров хлороформа смесями. В диапазоне относительных давлений  $p_1/p_1^0 > 0.6$  изотермы сорбции паров хлороформа смесями полимеров располагаются между кривыми сорбции для индивидуальных компонентов, причем сорбционная способность смесей возрастает с увеличением содержания ПЭО.

Известно, что поглощение сорбата смесями аморфного и кристаллического полимера в области малых относительных давлений паров (до начала изотермического плавления) происходит только за счет аморфных областей [23]. Поэтому представляется более корректным отнести количество поглощенного в начальной области изотерм сорбата  $X$  не к общей массе образца  $m$ , а только к его аморфной части, представляя массу образца как сумму аморфной  $m_a$  и кристаллической  $m_k$  частей

$$m = m_a + m_k,$$

учитывая, что  $m_k = m\alpha$ , а  $m_a = m - m_k = m(1 - \alpha)$ , получаем

$$\frac{x}{m_a} = \frac{x}{m} \frac{1}{1 - \alpha}$$

Результат такой обработки сорбционных данных показан на рис. 4 на примере ПЭО. Рассчитанные подобным образом для всех исследованных систем данные сорбции использовали для оценки величины средней энергии Гиббса смешения с хлороформом  $\Delta g_a'''$  индивидуальных полимеров и их смесей. Концентрационная зависимость  $\Delta g_a'''$  для всех изученных систем показана на рис. 5. Видно, что во всей области составов величины  $\Delta g_a'''$  отрицательны. Для индивидуальных полимеров порядок расположения кривых концентрационной зависимости  $\Delta g_a'''$  отражает взаимодействие их с хлороформом: наиболее сильное взаимодействие характерно для ПЭО, образующего водородную связь с хлороформом [24].

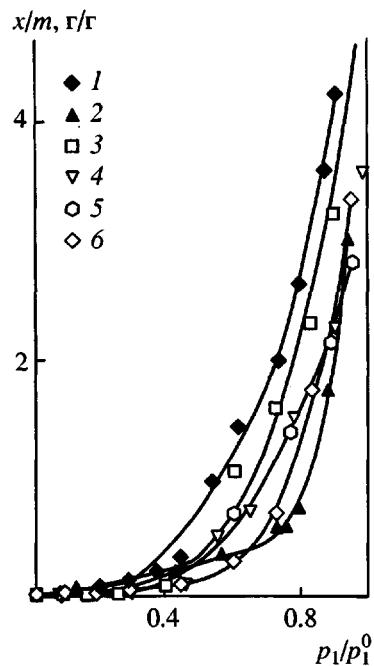


Рис. 3. Изотермы сорбции паров хлороформа индивидуальными полимерами ПЭО (1), ПМФС (2), а также смесями ПЭО : ПМФС состава 92 : 8 (3), 84 : 16 (4), 76 : 24 (5), 68 : 32 мас. % (6).

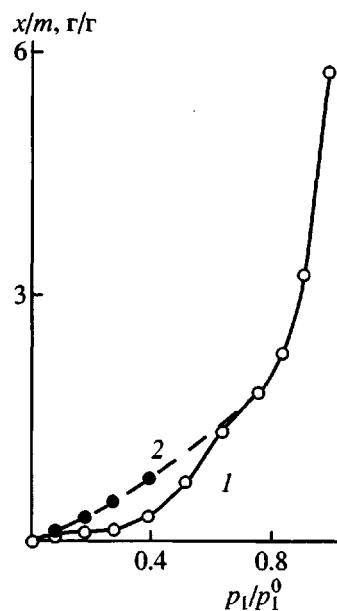


Рис. 4. Изотермы сорбции паров хлороформа образцом ПЭО, представленные без учета степени кристалличности (1) и с ее учетом (2).

ПМФС может взаимодействовать с хлороформом с образованием  $\pi-d$ -комплексов за счет  $\pi$ -электронов ароматического заместителя (группа  $C_6H_5$ ) и свободных  $d$ -орбиталей атомов Cl в мо-

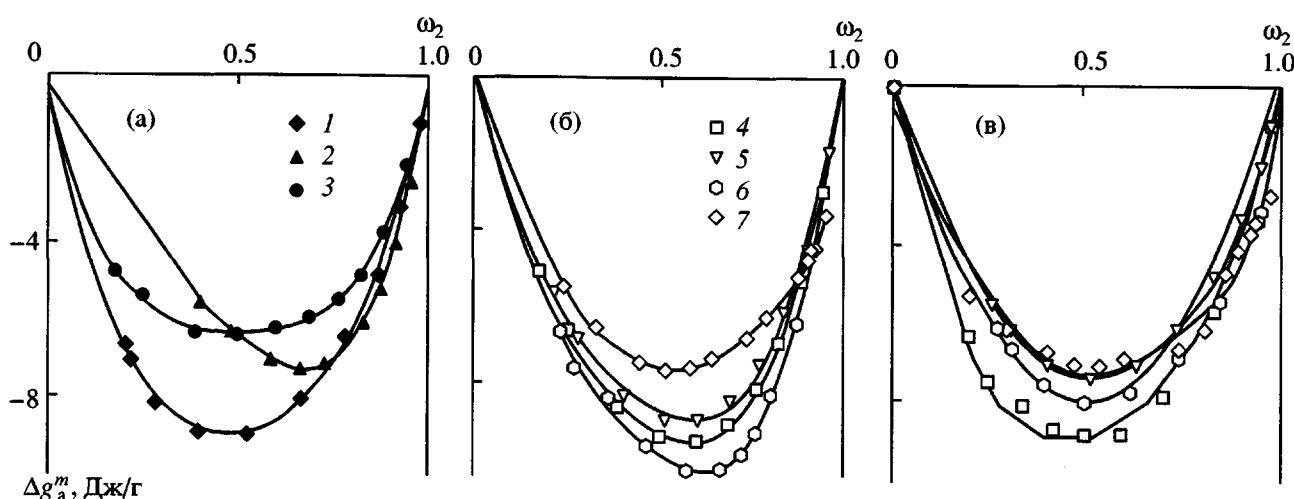


Рис. 5. Концентрационная зависимость удельной средней энергии Гиббса смешения с хлороформом ПЭО (1), ПМФС (2) и ПДМС (3) (а), а также смесей ПЭО : ПДМС (б) и ПЭО : ПМФС (в) состава 92 : 8 (4), 84 : 16 (5), 76 : 24 (б), 68 : 32 мас. % (7).

лекуле сорбата [25]. Меньшее взаимодействие и меньшее абсолютное значение  $\Delta g_a^m$  наблюдается в системе ПДМС–хлороформ, в которой атом кислорода силоксановой связи экранирован метильными радикалами.

На основании данных рис. 5 по термодинамическому циклу [26, 27], учитывая вклад энергии Гиббса смешения компонентов  $\Delta G_1$ ,  $\Delta G_2$  и их сме-

сей  $\Delta G_3$  с хлороформом (в пересчете на 1 г полимерного компонента), в соответствии с уравнением

$$-\Delta g_{x,a} = \Delta G_3 - (\Delta G_1 w_1 + \Delta G_2 w_2)$$

( $w_1$  и  $w_2$  – массовые доли компонентов смеси), была рассчитана средняя удельная энергия Гиббса смешения полимеров друг с другом при 25°C.

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости энергии Гиббса смешения ПЭО с полисилоксанами  $\Delta g_{x,a}$  в изученном диапазоне составов. Значения  $\Delta g_{x,a}$  отрицательны и имеют вид кривых с экстремумом, приходящимся на область составов, обогащенных ПЭО ( $\omega_2 \sim 80\%$ ). Более отрицательные значения  $\Delta g_{x,a}$  для системы ПЭО–ПМФС, свидетельствуют о лучшем сродстве между компонентами в аморфных участках структуры этой смеси, связанном с возможностью донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами полимеров. Однако для систем с концентрацией ПЭО меньше 90–95% отрицательная величина  $\Delta g_{x,a}$  резко убывает с увеличением доли полисилоксанов в системах. Такого рода зависимости характерны для систем, в которых наблюдается переход от области смешения компонентов в область положительных величин  $\Delta g_{x,a}$ , характеризующих отсутствие совместимости компонентов.

Обращает на себя внимание совпадение области отрицательных значений  $\Delta g_{x,a}$  с концентрационным диапазоном понижения  $T_{\text{пл}}$  (рис. 2). Таким образом, обе зависимости отражают интервал

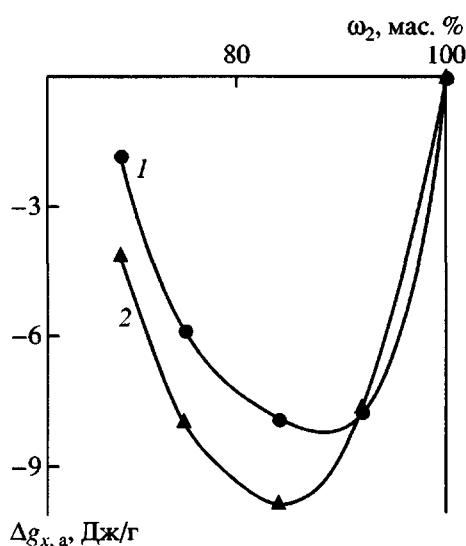


Рис. 6. Концентрационная зависимость средней энергии Гиббса смешения ПЭО с ПДМС (1) и с ПМФС (2) в аморфной фазе при 25°C.

взаимного смешения полисилоксанов с аморфной частью структуры ПЭО.

Полученные результаты показывают важность учета вклада аморфного и кристаллического участков структуры смеси разнородных по морфологии и фазовому состоянию компонентов в энергию Гиббса их смешения. Такой учет необходим для правильной трактовки термодинамических данных о совместимости полимеров при образовании двухкомпонентной системы.

Количественные термодинамические характеристики, подтверждающие сродство компонентов в смешанной аморфной фазе, могут быть использованы при выборе составов смесевых композиций на основе ПЭО и полисилоксанов при создании пленочных материалов специального назначения.

Авторы выражают благодарность С.В. Соколову за предоставление образца полиметилфенилсилоксана.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Armand M. // Faraday Disc. Soc. 1989. V. 88. № 1. P.1.
2. Baril D., Michot C., Armand M. // Solid State Ionics. 1997. V. 94. № 1–4. P.35.
3. Суворова А.И., Тюкова И.С., Бурдин А.Б., Меренкова Е.А., Солдатова Е.Е. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 1034.
4. Animitca I.E., Kruglyashov A.L., Buchkova O.V., Zhukovsky V.M. // Solid State Ionics. 1998. V. 106. № 1–4. P. 321.
5. Pedemonte E., Burgisi G. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3719.
6. Pedemonte E., Pollerri V., Turturro A., Cimmino S., Silvestre C., Martuselli E. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3278.
7. Katime I., Cadenato A. // Mater. Lett. 1995. V. 22. P. 303.
8. Parizel N., Laupretre F., Monnerie L. // Polymer. 1997. V. 38. № 15. P. 3719.
9. Суворова А.И., Тюкова И.С., Хасanova А.Х. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2135.
10. Chow T.S. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 333.
11. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
12. Armand M. // Solid State Ionics. 1994. V. 69. № 1. P. 309.
13. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. Никитина Ю.С., Петровой Р.С. М.: МГУ, 1990.
14. Несторов А.Е. Обращенная газовая хроматография полимеров. Киев: Наукова думка, 1988.
15. Flori P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
16. Mandelkern L. Crystallization of Polymers. New York, San-Francisco, Toronto, London: McGraw Hill, 1964.
17. Weill G. // J. Macromol. Sci. A. 1990. V. 27. № 13/14. P. 1769.
18. Wagner M., Wolf B.A. // Polymer. 1993. V. 34. № 7. P.1460.
19. Debier D., Jonas A. M., Legras R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1998. V. 36. № 11. P. 2197.
20. Тагер А.А., Тюкова И.С., Жигалова Е.Р., Марченко Г.Н., Шипина О.Т. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 887.
21. Адамова Л.В., Корнякова Т.Ю., Тагер А.А., Тюкова И.С., Шеринев В.А., Шундриня И.К., Юловская В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 8. С. 1362.
22. Тагер А.А., Цилипопкина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
23. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
24. Сафонов А.П., Ковалев А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 6. С. 1008.
25. Гурьянова Е.И., Гольштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
26. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипопкина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1423.
27. Tager A.A., Scholokhovich T.I., Bessonov Yu.S. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 326.

## Structure and Thermodynamic Properties of Poly(ethylene oxide) Blends with Linear Poly(siloxanes)

I. S. Tuykova, A. Kh. Khasanova, and A. I. Suvorova

*Ural State University,  
pr. Lenina 51, Ekaterinburg, 620083 Russia*

**Abstract**—The structure of blends of crystalline PEO with amorphous poly(dimethylsiloxane) and poly(methylphenylsiloxane) was studied by polarization microscopy, inverse gas chromatography, and DTA. The concentration dependences of the melting temperature and the degree of crystallinity of these blends were determined. The Gibbs mixing energy of polymers and their blends with chloroform were calculated using the static discrete sorption method, and the data obtained were used to determine the Gibbs energy of polymers mixing with each other according to the thermodynamic cycle. It was shown that the compatibility limit derived from the melting temperature depression of a crystalline component in blends with poly(siloxanes) and the negative values of the Gibbs mixing energy of polymers correspond to the region of small contents of poly(siloxanes) (up to 15–20 wt %) which is in keeping with the solubility of the latter in the amorphous part of poly(ethylene oxide).