

УДК 541.64:536.7

## ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ В СМЕСЯХ ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНОВ И ПОЛИДИЭТИЛСИЛОКСАНОВ<sup>1</sup>

© 2005 г. Е. М. Чайка\*, А. Е. Чалых\*\*, В. К. Герасимов\*\*,  
И. И. Дубовик\*, А. Ю. Рабкина\*, Б. Г. Завин\*, В. С. Папков\*

\*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

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

Поступила в редакцию 06.04.2004 г.  
Принята в печать 13.09.2004 г.

Методами оптической интерферометрии и рефрактометрии в интервале 20–200°C исследована совместимость полидиметилсилоксанов и полидиэтилсилоксанов различных ММ друг с другом и с блок-сополимерами, содержащими диметил- и диэтилсилоксановые блоки. Построены фазовые диаграммы для этих двухкомпонентных систем и установлены критические значения ММ олигодиметил- и олигодиэтилсилоксанов, соответствующих их полной растворимости и потере растворимости в противоположных им высокомолекулярных полимерах. Обнаружено уменьшение растворимости диметил- и диэтилсилоксановых блоков в блок-сополимерах, в противоположных гомополимерах по сравнению с растворимостью в них соответствующих индивидуальных олигомеров с той же ММ. Методом ДСК исследованы фазовые переходы в смесях полидиметилсилоксан и полидиэтилсилоксан с блок-сополимерами при низких температурах и установлено, что эти блоки не сокристаллизуются с молекулами однородных высокомолекулярных полимеров, а образуют отдельные фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Силоксановые резины на основе полидиметилсилоксана и его сополимеров являются одним из наиболее важных полимерных материалов специального назначения, позволяющим решать многочисленные задачи в различных областях техники и медицины [1–3]. Они характеризуются низкими температурами стеклования, высокой термостойкостью, хорошей биосовместимостью и высокой тромборезистентностью. Существенный недостаток этих резин – невысокие прочностные характеристики, обусловленные низкой энергией межмолекулярного взаимодействия в ПДМС. Основной подход к преодолению указанного недостатка состоит в использовании активных наполнителей с высокоразвитой поверхностью. К сожалению, данный подход не всегда оказывается достаточно эффективным, в частности введение наполнителей не приводит к заметному

повышению сопротивления раздиру ПДМС-резин. Поэтому поиск путей дальнейшей оптимизации механических свойств ПДМС-резин по-прежнему остается актуальной задачей.

Смешение полимеров – эффективно используемый метод их модификации и получения композиционных материалов различного назначения [4–6]. Очевидно, что использование смесевых композиций ПДМС с другими эластомерами можно рассматривать как один из перспективных подходов к решению указанной проблемы. Особый интерес, на наш взгляд, представляют смеси ПДМС с полидиэтилсилоксаном (**ПДЭС**), который обладает рядом специфических реологических и механических свойств, связанных с мезоморфным состоянием ПДЭС в определенном температурном интервале [7–10].

Уровень совместимости компонентов и энергия взаимодействия на границе фаз в смесях полимеров являются важнейшими факторами, определяющими морфологию и механические свойства композиционных полимерных материалов. Это предопределяет важность изучения совмес-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 02-03-32186 и 02-03-32991) и INTAS (грант 00-525).

E-mail: vspapk@ineos.ac.ru (Папков Владимир Сергеевич).

тимости полимерных компонентов друг с другом, а также установления влияния на их совместимость модифицирующих добавок, которыми, как правило, являются блок-сополимеры, состоящие из блоков, идентичных по химической структуре смешиваемым полимерам [11]. Ряд предварительных данных по термодинамическим параметрам взаимодействия олигомерных диметил- и диэтилсилооксанов (ОДМС, ОДЭС) опубликован ранее [12, 13]. В настоящей работе сопоставлены диаграммы фазового состояния смесей ОДМС и ОДЭС, а также специально синтезированных блок-сополимеров с диметил- и диэтилсилооксандовыми блоками (ДМС- и ДЭС-блоки) с высокомолекулярными ПДМС и ПДЭС; проанализировано также влияние в молекуле блок-сополимера блока, родственного гомополимеру, на растворимость в последнем противоположного блока. Эти исследования были проведены с использованием методов рефрактометрии и оптической интерферометрии в области 20–200°C.

ПДМС и ПДЭС – кристаллизующиеся полимеры с температурой плавления первого в области –40°C [1] и второго в интервале 8–20°C в зависимости от его кристаллической модификации [7, 14, 15]. Поскольку кристаллизация определяет низкотемпературную границу высокоэластического поведения полимеров, представляло также интерес рассмотреть влияние смешения ПДМС и ПДЭС друг с другом и с блок-сополимерами на их низкотемпературные фазовые переходы. В работе представлен ряд соответствующих данных, которые были получены с использованием сканирующей калориметрии и которые дают определенное представление о совместности этих полимеров в области низких температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленный высокомолекулярный ПДМС марки СКТ, промышленные олигодиметил- и диэтилсилооксаны (ОДМС, ОДЭС). Линейный ПДЭС получали полимеризацией гексаэтилциклотрисилюксана, инициированной KOH [14]. ПДМС и ПДЭС очищали от низкомолекулярных фракций переосаждением из 3%-ного раствора в толуоле метанолом.

Блок-сополимеры с блоками  $-[Si(CH_3)_2O]_n-$  и  $-[Si(C_2H_5)_2O]_m-$  (БСП-1:  $n \approx 22$ ,  $m \approx 18$ ; БСП-2:  $n \approx m \approx 29$ ) синтезировали конденсацией  $\alpha,\omega$ -ди-

хлородиметилисилооксана с дикалиевой солью олигодиметилисилооксана. Раствор дикалиевой соли быстро приливали к толуольному раствору  $\alpha,\omega$ -дихлородиметилисилооксана. Реакционную массу перемешивали в течение 6 ч, затем промывали водой, до нейтральной реакции на азотнокислое серебро. Толуольный слой фильтровали. Прозрачный раствор вакуумировали до полного удаления толуола. Состав продукта определяли методами ЯМР  $^1H$  и ЯМР  $^{29}Si$  и ГПХ.

Синтез дикалиевой соли олигодиметилисилооксана осуществляли согласно [16]. В колбу с ловушкой Дина–Старка помещали 30%-ный раствор гексаэтилциклотрисилюксана в толуоле и при 70°C добавляли расчетное количество 40%-ного водного раствора KOH. Реакционную массу перемешивали при 120°C, отгоняя азеотроп толуол–вода. После удаления воды и толуола через 3 ч отбирали пробы для ГЖХ, ГПХ и ЯМР  $^{29}Si$ .

$\alpha,\omega$ -Дихлородиметилисилооксан синтезировали по методике [17]. В колбу с ловушкой Дина–Старка помещали 60%-ный раствор октаметилциклотетрасилюксана в толуоле и при 70°C добавляли расчетное количество 40%-ного водного раствора KOH. Реакционную массу перемешивали при 120°C, отгоняя азеотроп толуол–вода. Через 16 ч реакционную массу вылили в 1.5-избыток диметилдихлорсилина при интенсивном перемешивании. Избыток хлорсилина удаляли в вакууме. Состав продукта анализировали методом спектроскопии ЯМР  $^{29}Si$  (спектрометр “Bruker WP-200s $\gamma$ ” (39.76 МГц), внутренний стандарт тетраметилсилан).

Данные о структуре исследованных объектов и их молекулярно-массовые характеристики, определенные методом ГПХ, приведены в табл. 1 и 2. ГПХ проводили на приборе фирмы “Waters”, состоящем из насоса M-600, рефрактометра M-410, двух колонок “Ultrastyragel” 500 и 1000 Å и системы обработки данных Maxima. Калибровку осуществляли по ПС-стандартам. Согласно определенным ММ, часть молекул БСП-1 и БСП-2 являлись не двухблочными, а содержали приблизительно от двух до трех блоков каждого компонента. Это связано с тем, что конденсационная методика получения блок-сополимеров не исключает возможность неравного числа каждого из блоков в молекулах блок-сополимеров. Поскольку исходные ДМС- и ДЭС-блоки имели широкое молеку-

**Таблица 1.** Молекулярно-массовые характеристики полимеров и олигомеров

Линейные полисилоксаны*	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	$n_D^{20}$
ПДМС-1	—	500**	1.4071
ОДМС-2	36	—	1.4060
ОДМС-3	8.1	—	1.4052
ОДМС-4	5.7	—	1.4050
ОДМС-5	2.5	—	1.4033
ОДМС-6	1.2	—	1.4013
ПДЭС-1	327	727	1.4536
ОДЭС-2	7.0	20.6	1.4485
ОДЭС-3	2.6	4.0	1.4478
ОДЭС-4	—	0.9	1.4459

\* Концевые группы у олигодиметилсилоксанов – триметилсилильные, а у олигодиэтилсилоксанов – триэтилсилильные.

\*\* Вискозиметрическая ММ.

**Таблица 2.** Молекулярно-массовые характеристики блок-сополимеров с концевыми группами Si–OH

Полимер	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	Объемная доля ДМС-блоков $\Phi_{\text{ДМС}}$
БСП-1	6.5	1.5	0.46
БСП-2	5.9	2.9	0.42

лярно-массовое распределение, БСП-1 и БСП-2 обладали не только достаточно широким распределением по ММ, но и определенной химической композиционной неоднородностью молекул.

Фазовое равновесие и процессы смешения ПДМС и ПДЭС с олигомерами и блок-сополимерами на границе раздела фаз исследовали методом оптической интерферометрии [18]. Анализ интерференционной картины (рис. 1), возникающей в тонких пленках, которые помещали в клиновидный зазор между двумя полупрозрачными стеклами, позволяет определить градиент показателя преломления у границы соприкосновения двух смешивающихся компонентов и соответственно вычислить концентрационный профиль распределения одного компонента в другом, основываясь на аддитивности объемных вкладов каждого компонента в показатель преломления их раствора друг в друге:

$$n_p = n_1 \Phi_1 + n_2 \Phi_2, \quad (1)$$

где  $n_p$ ,  $n_1$  и  $n_2$  – показатели преломления раствора, компонентов 1 и 2 соответственно, а  $\Phi_1$  и  $\Phi_2$  – их объемные доли.

Исследования проводили с помощью оптического диффузометра ОДА-2 [18] в интервале от 20 до 300°C. Термостатирование измерительной ячейки осуществляли с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Время термостатирования при каждой температуре составляло 10 мин.

Использовали также рефрактометрический метод определения состава существующих фаз в смесях. Показатели преломления  $n_D$  смесей полимеров измеряли на рефрактометре Аббе ИРФ-454БМ (точность измерения  $n_D = \pm 0.0001$  для однофазных смесей и  $\pm 0.0005$  для двухфазных смесей). Смеси готовили через общий раствор в толуоле, с сушкой их в вакууме до постоянной массы.

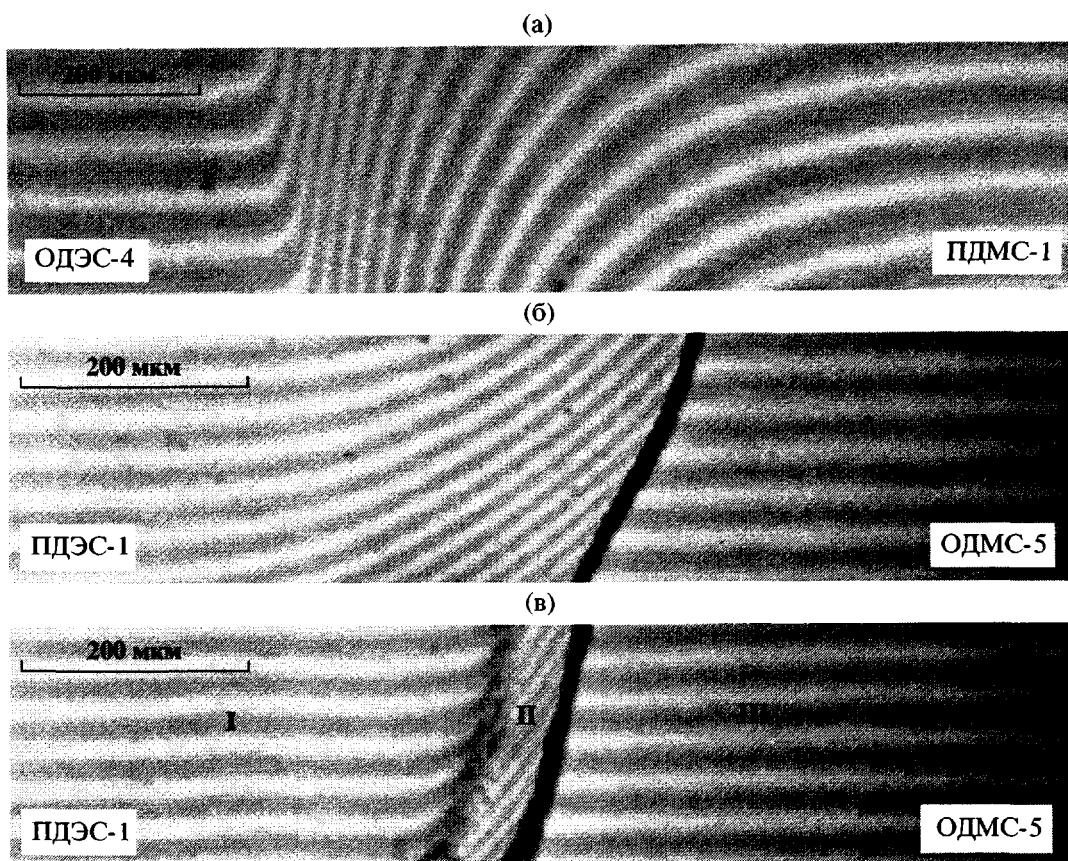
Для жидких двухфазных смесей в рефрактометре наблюдали одновременно две оптические границы, которым соответствовали показатели преломления каждой из фаз. Возможность точного определения  $n_D$  каждой фазы в двухфазной жидкой системе была подтверждена нами измерением  $n_D$  для смеси вода–гексан. Используемые в расчетах температурные зависимости показателя преломления для гомополимеров и блок-сополимеров взяты из работы [19].

Плотность полисилоксанов и их смесей исследовали пикнометрически при 20°C с точностью  $\pm 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup> и с использованием денситометра ДМА-45 в интервале 20–80°C с точностью  $\pm 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>. Температуру измерительной ячейки денситометра поддерживали с точностью  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Системы полимер–олигомер

На рис. 1 представлены типичные интерферограммы зон взаимодиффузии компонентов для систем ПДЭС–ОДМС и ПДМС–ОДЭС. Для полностью совместимых аморфных систем наблюдается непрерывное изменение  $n$  при переходе от одного компонента к другому и соответственно их концентраций друг в друге. Примером может служить интерферограмма системы ПДМС-1–ОДЭС-4 (рис. 1а). Эта система полностью совме-



**Рис. 1.** Типичные интерферограммы для систем ПДЭС–ОДМС и ПДМС–ОДЭС при различных температурах и временах выдержки: а – с полностью совместимыми компонентами ( $48^{\circ}\text{C}$ , через 52 мин), б – с аморфным расслоением ( $62^{\circ}\text{C}$ , через 161 мин), в – сочетание аморфного расслоения и равновесия мезофаза–аморфная фаза ( $33^{\circ}\text{C}$ , через 77 мин).

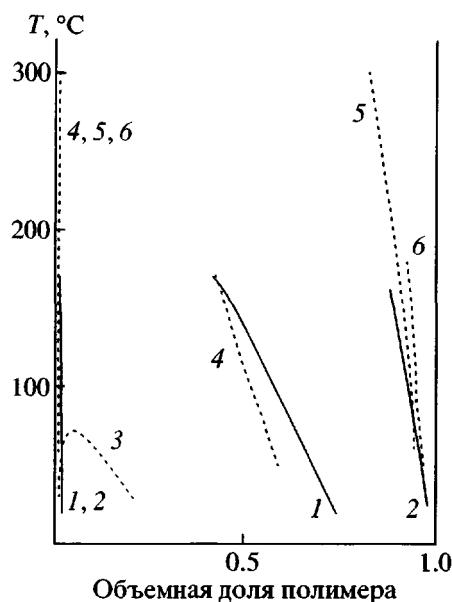
стима во всем температурном интервале 20– $200^{\circ}\text{C}$ .

Большинство систем ПДЭС–ОДМС и ПДМС–ОДЭС ограничено совместимы. При рассмотрении систем ПДЭС–ОДМС следует иметь в виду, что ПДЭС в области 20–60°C полностью или частично находится в мезоморфном состоянии, а при более высоких температурах полностью переходит в аморфное состояние (изотропный расплав) [14, 15, 20, 21]. Для аморфных систем интерферограммы в переходной области сопряжения фаз состоят из двух зон взаимодиффузии компонентов и границы раздела между фазами. Это видно из рис. 1б, где приведена интерферограмма системы ОДМС-5–ПДЭС-1 при температурах выше температуры изотропизации  $T_i$ .

При температурах ниже  $T_i$  системы ПДЭС–ОДМС характеризуются сочетанием равновесия мезофаза–аморфная фаза, аморфного расслое-

ния и соответственно наличием двух межфазных границ. Типичная интерферограмма такой системы представлена на рис. 1в. На ней фаза мезоморфного ПДЭС (I) и аморфного олигомера (III) разделены фазой II, представляющей собой гомогенный раствор олигомера в ПДЭС. Отметим также существование переходной зоны в фазе I, прилегающей к границе фаз I–II. Эта переходная зона отвечает растворимости олигомера в аморфных областях мезоморфного ПДЭС. Растворимость ПДЭС в ОДМС, как и ПДМС в ОДЭС и соответственно ПДЭС и ПДМС друг в друге, если и есть, то крайне незначительна (практически отсутствует искривление интерференционных полос).

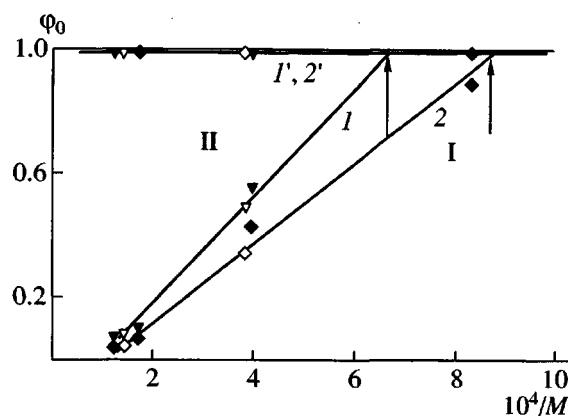
Приведенные выше и все использованные для расчетов интерферограммы являлись равновесными: фазовая граница в них не изменяла своего положения с течением времени, а скачок концен-



**Рис. 2.** Диаграммы фазового состояния систем ПДМС-1-ОДЭС-3 (1), ПДМС-1-ОДЭС-2 (2), ПДЭС-1-ОДМС-6 (3), ПДЭС-1-ОДМС-5 (4), ПДЭС-1-ОДМС-4 (5) и ПДЭС-1-ОДМС-3 (6).

траций на межфазной границе оставался постоянным и зависел только от температуры, воспроизведясь в циклах нагревание—охлаждение. Соответственно устанавливавшиеся на межфазной границе концентрации компонентов мы рассматривали как отвечающие равновесным составам существующих фаз.

Диаграммы фазового состояния исследованных систем, построенные на основании интерферограмм, представлены на рис. 2. Фазовое равновесие в системах ПДМС-ОДЭС и ПДЭС-ОДМС характеризуется ВКТР. Диаграммы асимметричны, как и для большинства полимерных систем со значительным различием ММ компонентов [6, 22], а критические точки систем смещены в сторону компонента с меньшей ММ. Купола бинодалей для смесей олигомеров с  $M > 1.2 \times 10^3$  находятся в области температур, где уже начинают протекать деструкционные процессы. Ветви этих бинодалей в области низких концентраций высокомолекулярных компонентов практически параллельны оси ординат, а бинодальные концентрации высокомолекулярного компонента даже в области 200–300°C не превышают 2 мас. %. С увеличением молекулярной массы ОДМС и ОДЭС их растворимость в высокомолекулярных ПДЭС и ПДМС уменьшается. Количественно эту закономерность наглядно иллюстрирует рис. 3, где



**Рис. 3.** Зависимость объемного содержания олигомерного компонента  $\phi$  в существующих фазах от его обратной ММ при 58°C (1, 1') и 150°C (2, 2') для систем ПДМС-ОДЭС (светлые точки) и ПДЭС-ОДМС (темные). Пояснения в тексте.

представлены зависимости бинодальных концентраций для систем ПДМС-ОДЭС и ПДЭС-ОДМС от обратной среднечисленной молекулярной массы для температур 58 и 150°C. Эти зависимости близки к линейным для обеих систем и практически совпадают. Аналогичные зависимости имеют место и при всех других температурах. Поскольку плотность ОДМС и ОДЭС соответствующих ММ очень близка, по-видимому, физически более обосновано полагать об одинаковой зависимости растворимости этих олигомеров от объема их молекул.

Прямые 1' и 2' на рис. 3 отвечают растворимости ПДМС и ПДЭС в ОДМС и ОДЭС, а 1 и 2 с большим наклоном — растворимости ОДМС и ОДЭС в ПДЭС и ПДМС. Точки пересечения указанных прямых соответствуют критическим молекулярным массам, ниже которых должно происходить полное растворение компонентов друг в друге. Экстраполяция прямых 1 и 2 к объемной доле олигомерного компонента  $\phi = 0$  дает значение ММ, выше которого олигомерный компонент полностью теряет растворимость в полимере. Отметим, что значение этой критической массы практически не зависит от температуры и составляет ~10000 как для ОДМС, так и для ОДЭС.

Используя найденные линейные зависимости объемных концентраций олигомеров в смесях от их обратной молекулярной массы при разных температурах, можно определить (в первом при-

ближении) положение ветвей бинодалей для олигомеров любой ММ. Другой подход к построению таких бинодалей – применение известных теоретических соотношений для полимерных растворов с использованием значений параметров парных взаимодействий ДМС- и ДЭС-компонентов, вычисленных из составов существующих фаз [13]. Отметим, что при достаточно широком молекулярно-массовом распределении ОДМС и ОДЭС вычисленные таким образом параметры парного взаимодействия следует скорее рассматривать как оценочные.

#### *Системы полимер–блок-сополимер*

Приведенные выше данные о растворимости ОДМС и ОДЭС в высокомолекулярных ПДЭС и ПДМС, в частности значения критических ММ, соответствующих их полной растворимости и полному отсутствию растворимости, могут служить отправной точкой для конструирования такой структуры блок-сополимеров, которая отвечает оптимальному распределению ДМС- и ДЭС-блоков на межфазной границе в смесях ПДМС и ПДЭС и будет способствовать их наилучшему смешиванию. Однако связывание ОДМС- и ОДЭС-фрагментов в молекуле блок-сополимера может оказывать некоторое влияние на их растворимость в полимерах. Эта проблема была исследована нами на примере двух блок-сополимеров: БСП-1 с числом ДМС-звеньев  $n = 22$  и ДЭС-звеньев  $m = 18$ , а также БСП-2 с  $n = m = 29$  (табл. 2). Олигомеры с соответствующими степенями полимеризации обладают достаточно высокой растворимостью в ПДМС и ПДЭС (рис. 2 и 3), и мы предполагали, что эффект взаимного влияния разноименных блоков в этих блок-сополимерах на их растворимость проявится в достаточно четкой форме.

Вследствие некоторой неоднородности блок-сополимеров по составу, ПДЭС и ПДМС избирательно сорбировали фракции блок-сополимеров, обогащенные родственным их компонентом. Это обстоятельство было учтено нами при определении состава и количества растворенного блок-сополимера как при использовании рефрактометрического, так и интерферометрического методов.

При использовании рефрактометрического метода определения состава существующих

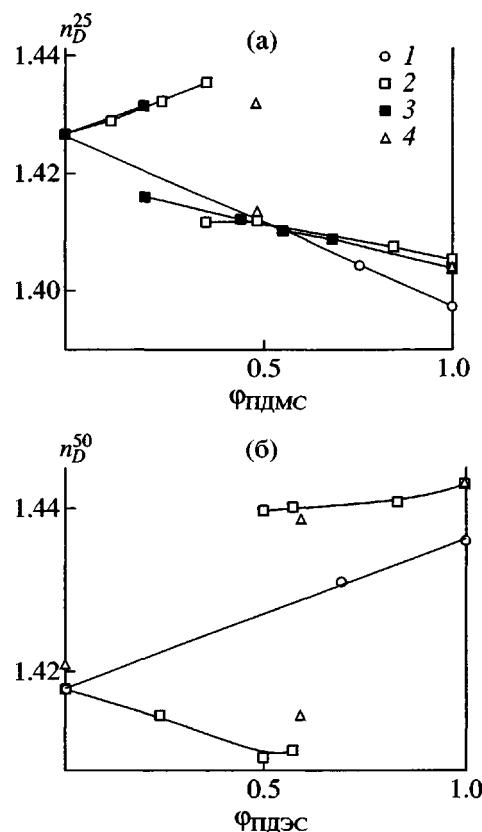


Рис. 4. Зависимости показателей преломления существующих фаз от состава смесей.  
а: 1 – ОДМС-6–БСП-1; 2 – ПДМС-1–БСП-1;  
3 – ОДМС-2–БСП-1; 4 – ПДМС-1–БСП-2; б:  
1 – ОДЭС-4–БСП-1; 2 – ПДЭС-1–БСП-1; 4 –  
ПДЭС-1–БСП-2.

фаз по значениям их показателей преломления ( $n_{\text{П}}$  – фазы, обогащенной полимером, и  $n_{\text{БСП}}$  – фазы блок-сополимера соответственно) без их отделения друг от друга (см. экспериментальную часть) было обнаружено следующее. Показатель преломления фазы блок-сополимера не остается постоянным с увеличением содержания в смеси доли высокомолекулярного компонента, как это следовало ожидать при однородном композиционном составе блок-сополимера и в отсутствие растворимости в нем полимера. Практическое отсутствие растворимости полимеров в блок-сополимере было подтверждено совпадением показателей преломления блок-сополимеров, находившихся долгое время над экстрагированными слабо сшитыми и исходными несшитыми полимерами, и данными ГПХ этих блок-сополимеров.

В смесях блок-сополимеров с ПДМС  $n_{\text{БСП}}$  увеличивается (рис. 4), что соответствует повышению

содержания в фазе блок-сополимера ДЭС-блоков. В случае смеси блок-сополимера с ПДЭС наблюдается обратная картина. Показатель преломления фазы, обогащенной полимером  $n_{\Pi}$ , стремится к постоянному значению с ростом содержания в смеси, доли блок-сополимера. Это свидетельствует о приближении содержания блок-сополимера в этой фазе к равновесию. Очевидно, что показатель преломления фазы блок-сополимера должен проходить через экстремальное значение при составе смеси, соответствующем равновесному содержанию блок-сополимера в полимерной фазе.

Зная значения  $n_{БСП}$  и  $n_{\Pi}$  для данного состава смеси, можно с помощью уравнения (1) определить содержание (объемное/массовое) ДМС- и ДЭС-звеньев в соответствующих фазах, а затем рассчитать количество и состав фракции блок-сополимера, растворенной в полимере. Легко показать, что

$$\begin{cases} X_{\Pi} = \frac{p + m^* X_{БСП}^*}{p + m^*} \\ X_{БСП} = \frac{X_{БСП}^* m - X_{БСП}^* m^*}{m - m^*} \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $p$  и  $m$  – массы гомополимера и блок-сополимера в смеси соответственно,  $m^*$  – масса фракции блок-сополимера, обогащенной звеньями, родственными гомополимеру (например ДМС-звеньями), и растворяющейся в гомополимере,  $X_{БСП}^*$  и  $X_{БСП}^*$  – массовое содержание этих групп в исходном блок-сополимере и в растворенной фракции блок-сополимера.

Решение системы уравнений (2) позволяет определить  $m^*$  (состав существующих фаз, обогащенных полимером и блок-сополимером),  $X_{БСП}^*$  (т.е. средний состав растворенной фракции блок-сополимера) и соответственно оценить неоднородность его композиционного состава.

Предложенная методика измерений применима для рефрактометрического определения взаимной растворимости компонентов смеси в достаточно широком интервале температур, определяемом возможностями термостатирования рефрактометра, если в окуляре рефрактометра видны две оптические границы, отвечающие

двум фазам. Однако вследствие замедленной диффузии блок-сополимеров в гомополимер и возможного неполного разделения фаз определение истинных равновесных составов фаз и их изменения с температурой в одном эксперименте даже при очень низких скоростях повышения/понижения температуры оказывается затруднительным. Поэтому мы использовали указанный метод для оценки однородности состава блок-сополимера и предварительного экспресс-анализа состава сосуществующих в исследованных смесях при ряде температур, проводя измерения после длительного термостатирования. В частности, согласно расчетам, растворимость в ПДМС фракции БСП-1, обогащенной ДМС-звеньями, составляла 0.46 об. доли при 26°C и 0.60 об. доли при 85°C; содержание в этой фракции ДМС-блоков соответственно равно 0.67 и 0.49 против номинального 0.46. Эти значения достаточно близки к значениям, полученным с использованием интерферометрического метода (см. ниже).

Избирательная сорбция гомополимером фракций блок-сополимера, обогащенных блоками, родственными гомополимеру, приводит к специальному виду интерферограмм. На них интерференционные полосы для обеих граничащих фаз искривляются в одну и ту же сторону, указывая на изменение их показателей преломления  $\Delta n$  в одном направлении.

На рис. 5 в качестве примера приведены интерферограммы для систем ПДМС-БСП-1 и ПДЭС-БСП-2, из которых видно, что у межфазной границы показатель преломления обеих фаз в первом случае увеличивается за счет их обогащения ДЭС-звеньями с большим показателем преломления, а во втором уменьшается в результате их обогащения ДМС-звеньями с меньшим показателем преломления.

Очевидно, что в данном случае традиционный способ вычисления состава существующих фаз исходя из значений показателей преломления обоих компонентов и фаз на межфазной границе не применим. Для вычисления равновесного состава существующих фаз на границе раздела и композиционного состава фракций блок-сополимера, растворенных в гомополимере, нами был развит подход, предполагающий отсутствие растворения гомополимера в блок-сополимере и однородность состава фракции блок-сополимера,

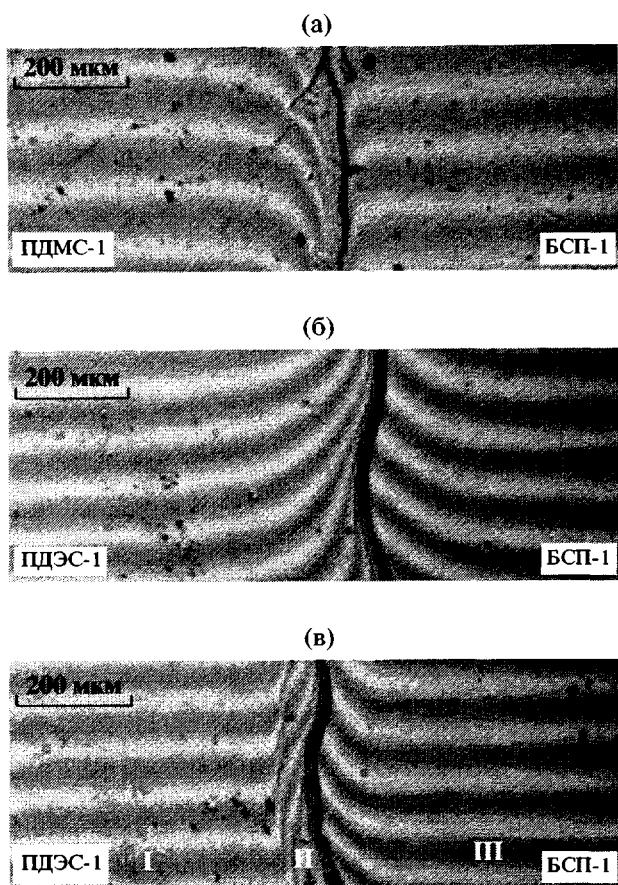


Рис. 5. Интерферограммы систем ПДМС-1–БСП-1 при 23°C (а), а также ПДЭС-1–БСП-1 при 60 (б) и 40°C (в).

растворяющейся в гомополимере. Этот метод расчета состоит в вычислении общего количества ДМС/ДЭС-звеньев, ушедших из блок-сополимера и перешедших в ПДЭС/ПДМС, основываясь на профиле изменения показателей преломления полимерной и блок-сополимерной фаз у межфазной границы.

На рис. 6 схематично показано, как изменяются показатели преломления граничащих фаз (полимерной  $\Delta n_{\text{пп}}$  и блок-сополимерной фазы  $\Delta n_{\text{AB}}$ ) с увеличением расстояния от межфазной границы  $l$ . Если фаза, обогащенная гомополимером  $A_X$  с показателем преломления  $n_A$ , содержит объемную долю  $\Phi_{\text{AB}}$  блок-сополимера, состоящего из блоков со звеньями А и В и имеющего показатель  $n_{\text{AB}}$ , то ее показатель преломления  $n_{\text{пп}}$  равен

$$n_{\text{пп}} = n_A(1 - \Phi_{\text{AB}}) - n_{\text{AB}}\Phi_{\text{AB}} \quad (3)$$

Связь между изменением показателя преломления полимерной фазы  $\Delta n_{\text{пп}}$  и изменением со-

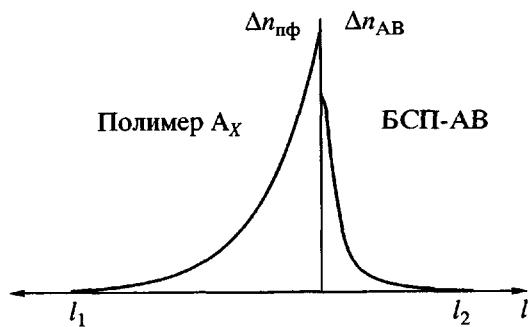


Рис. 6. Схематическое представление изменения показателей преломления полимерной и блок-сополимерной фаз у границы их контакта, наблюдавшееся на интерферограммах системы полимер–блок-сополимер с неоднородным композиционным составом.

держания блок-сополимера  $\Delta\Phi_{\text{AB}}$  определяется соотношением

$$\Delta\Phi_{\text{AB}} = \frac{\Delta n_{\text{пп}}}{n_A - n_B} \quad (4)$$

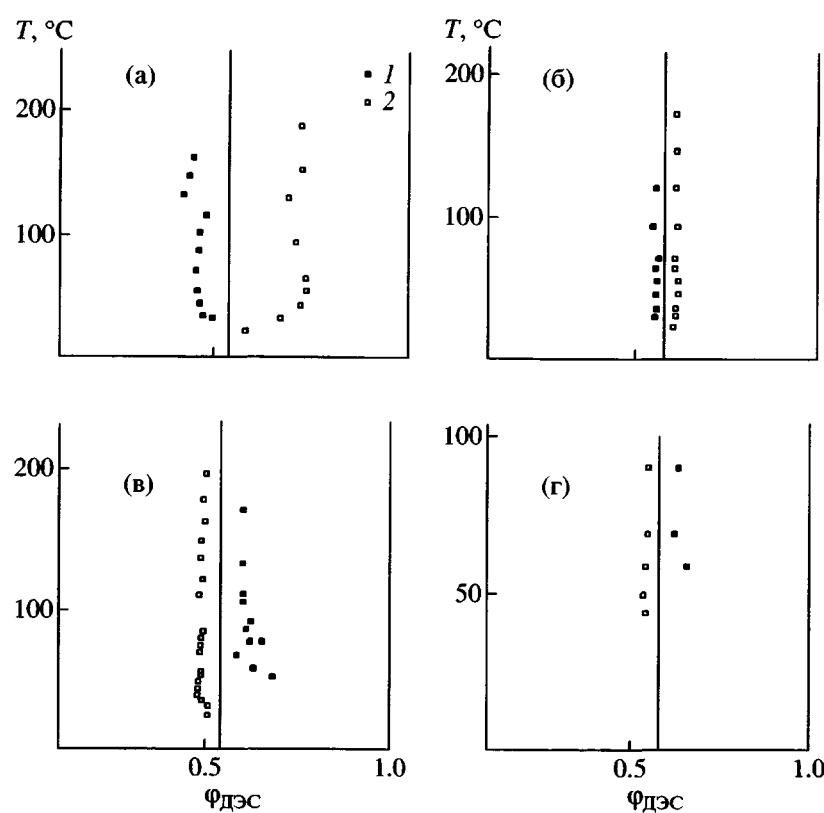
Поскольку толщину клина можно считать постоянной, расчет объема (количества) блок-сополимера, поглощенного гомополимером, можно вести относительно произвольно выбранной единичной площади на границе существующих фаз, которая равна произведению толщины клина на соответствующую единицу длины межфазной границы. В случае однородного композиционного состава блок-сополимера суммарный объем блок-сополимера  $\Delta V_{\text{AB}}$ , растворенный в гомополимере на расстоянии от межфазной границы до  $l = l_1$ , которое отвечает появлению  $\Delta n_{\text{пп}}$  (рис. 7), равен значению определенного интеграла функции  $\Delta\Phi_{\text{AB}} = f(l)$  в соответствующих пределах изменения  $l$ :

$$\Delta V_{\text{AB}} = \int_0^{l_1} \Delta\Phi_{\text{AB}} dl = \frac{1}{n_A - n_B} \int_0^{l_1} \Delta n_{\text{пп}} dl \quad (5)$$

Если доля звеньев А в блок-сополимере равна  $X_A$ , то соответствующий объем растворенных звеньев А в гомополимере таков:

$$\Delta V_A = \Delta V_{\text{AB}} X_A \quad (6)$$

При неоднородном композиционном составе блок-сополимера и избирательной сорбции гомополимером  $A_X$  фракций с большим содержанием звеньев А в нем растворяется избыточное коли-



**Рис. 7.** Состав фракций блок-сополимеров, поглощенных гомополимерами при различных температурах (1), и состав блок-сополимера у фазовой границы (2) для систем ПДМС-1-БСП-1 (а), ПДМС-1-БСП-2 (б), ПДЭС-1-БСП-1 (в), ПДЭС-1-БСП-2 (г). Вертикальные линии соответствуют номинальному составу БСП-1 и БСП-2.  $\Phi_{\text{ДЭС}}$  – объемная доля ДЭС-звеньев.

чество  $\Delta V_A^*$  этих звеньев. Значение  $\Delta V_A^*$  можно определить исходя из профиля изменения концентрации в блок-сополимере у межфазной границы  $\Delta\varphi_A$ , т.е. из соответствующего профиля изменения показателя преломления фазы блок-сополимера  $\Delta n_{AB}$  на расстоянии от межфазной границы до  $l = l_2$  (рис. 6), поскольку

$$\Delta\varphi_A = \frac{\Delta n_{AB}}{n_a - n_b}, \quad (7)$$

где  $n_a$  и  $n_b$  – показатели преломления звеньев А и В в блок-сополимере (которые могут несколько отличаться от показателей преломления полимеров А и В вследствие разной плотности олигомеров и полимеров). Очевидно, что

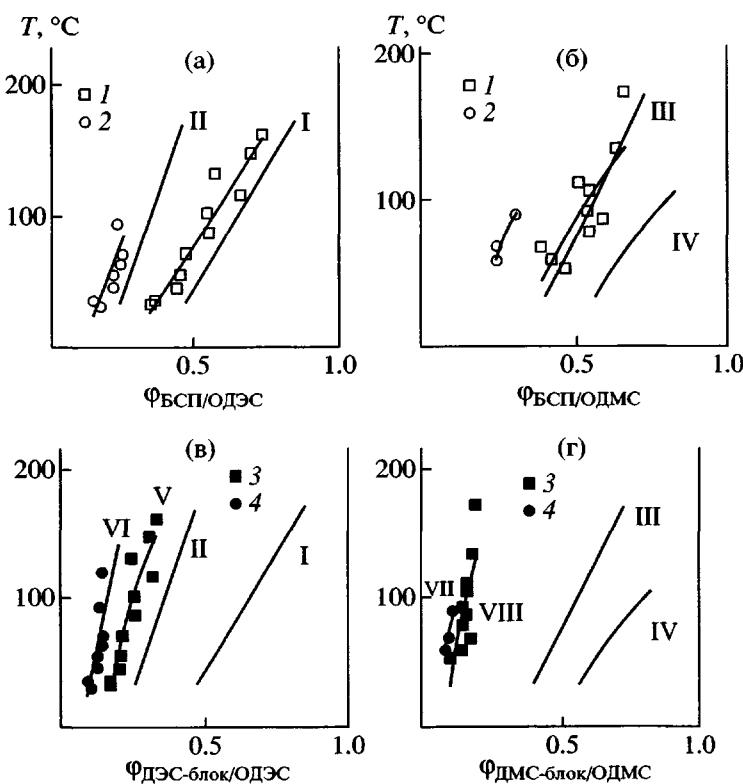
$$\Delta V_A^* = \int_0^{l_2} \Delta\varphi_A dl = \frac{1}{n_a - n_b} \int_0^{l_2} \Delta n_{AB} dl \quad (8)$$

Зная  $\Delta V_A^*$  и  $\Delta V_{AB}$ , можно рассчитать истинный состав фракции блок-сополимера, растворенной в гомополимере  $A_x$ :

$$X_A^* = \frac{\Delta V_A + \Delta V_A^*}{\Delta V_{AB} + \Delta V_A^*} = \frac{X_A + \Delta V_A^*/\Delta V_{AB}}{1 + \Delta V_A^*/\Delta V_{AB}}, \quad (9)$$

затем по показателям преломления обеих фаз на межфазной границе можно определить содержание этой фракции в полимерной фазе и оценить неоднородность композиционного состава блок-сополимера.

Рассчитанный с использованием формул (3)–(9) состав фракций блок-сополимеров БСП-1 и БСП-2, поглощенных ПДМС и ПДЭС при различных температурах, приведен на рис. 7, а их количество – на соответствующих фазовых диаграммах на рис. 8. На рис. 7 указан также состав блок-сополимера на границе раздела с полимерной фазой. Сопоставление этих составов друг с другом и с номинальным составом каждого блок-



**Рис. 8.** Фрагменты фазовых диаграмм для различных систем. а: ПДМС-1-БСП-1 (1), ПДМС-1-БСП-2 (2); б: ПДЭС-1-БСП-1 (1), ПДЭС-1-БСП-2 (2); в, г: перестроенные фазовые диаграммы, характеризующие растворимость ДЭС-блоков в ПДМС (в) и ДМС-блоков в ПДЭС (г), рассчитанную с учетом их содержания в БСП-1 (3) и БСП-2 (4). Приведены также ветви теоретических бинодалей для ОДМС с  $n = 22$  (I) и 29 (II) и для ОДЭС с  $m = 18$  (III) и 29 (IV), построенные с использованием данных, представленных на рис. 2 и 3. Кривые V и VI на диаграммах в, г соответствуют ветвям теоретических бинодалей для ОДЭС с  $m = 47$  и 37, а VII и VIII – ветвям бинодалей для ОДМС с  $n = 75$  и 66, построенным на основании данных рис. 2 и 3. Пояснения в тексте.

сополимера позволяет оценить неоднородность состава блок-сополимеров. БСП-2, молекулы которого состоят из ДМС- и ДЭС-блоков со средними степенями полимеризации  $n = m = 29$ , более однороден по составу, и его условно можно считать состоящим из двух фракций в равном количестве с соотношениями  $n : m \sim 1.15 : 1$  и  $0.87 : 1$  против номинального  $1 : 1$ . Состав БСП-1 со средней степенью полимеризации ДМС- и ДЭС-блоков  $n = 22$  и  $m = 18$  оказался менее однородным. В нем можно выделить фракции, обогащенные ДЭС-звеньями (относительное количество 0.39) и ДМС-звеньями (относительное количество 0.61) с соотношением  $n : m = 1.68 : 1$  и  $0.64 : 1$ , против расчетного  $1.22 : 1$ .

Форма левых ветвей бинодали на фазовых диаграммах указывает на то, что все рассмотренные системы характеризуются ВКТС. Дальнейшее рассмотрение фазовых диаграмм приводит к

следующим важным выводам. Во-первых, приведенные фрагменты бинодалей в координатах содержание блок-сополимера–температура для систем ПДМС–БСП-1 и ПДЭС–БСП-1, а также для систем ПДМС–БСП-2 и ПДЭС–БСП-2 практически совпадают, что в принципе соответствует совпадению бинодалей для систем ПДМС–ОДЭС и ПДЭС–ОДМС при одинаковых молекулярных массах олигомеров (рис. 3). Во-вторых, что следует отметить особо, соединение ДМС- и ДЭС-блоков в молекуле блок-сополимера не только не улучшает их растворимость в противоположных полимерах, но даже существенно ее уменьшает.

Это следует из сопоставления приведенных бинодалей и тем более количества ДЭС- и ДМС-блоков, вошедших в ПДМС и ПДЭС в составе молекул блок-сополимера, с растворимостью в ПДМС и ПДЭС противоположных им олигомеров со степенью полимеризации, равной степени

полимеризации соответствующих блоков в блок-сополимерах (рис. 8, кривые I–IV). Данные по растворимости блоков показаны на рис. 8в и 8г. Экспериментальные точки достаточно хорошо ложатся на расчетные, которые можно построить с использованием рис. 2 и 3 для олигомеров со значительно более высокими степенями полимеризации  $n$  и  $m$ , чем степени полимеризации блоков. В случае смеси ПДМС–БСП-1 для соответствующего ОДЭС  $m = 32$  вместо 18, а для систем ПДМС–БСП-2  $m = 48$  вместо 29. Для системы ПДЭС–БСП-1 значение  $n$  для соответствующего ОДМС равно 66 против 22, а для системы ПДЭС–БСП-2  $n = 75$  против 29.

Интересно отметить, что ММ этих гипотетических олигомеров очень близки к ММ соответствующих БСП-1 и БСП-2. Если исходить из установленной выше одинаковой зависимости растворимости ОДЭС и ОДМС в ПДМС и ПДЭС от их ММ (рис. 3), то этот факт можно формально интерпретировать следующим образом. Присоединение к чужеродному блоку блока, родственного высокомолекулярному гомополимеру, не изменяет энергетического вклада в свободную энергию смешения чужеродного блока с полимером, но уменьшает энтропийную составляющую в соответствии с увеличением общей ММ (объема молекул) блок-сополимера. Однако физически более обосновано рассматривать молекулу блок-сополимера не как состоящую из двух частей, по-разному взаимодействующих с полимером, а как единую целую, но чужеродную полимеру, свободная энергия смешения которой с полимером определяется как ее составом (энергетический вклад), так и молекулярной массой (энтропийный вклад).

Фазовое состояние смесей ПДМС и ПДЭС с блок-сополимерами при низких температурах определяется склонностью обоих полимеров к кристаллизации. Высокомолекулярный ПДМС при охлаждении кристаллизуется обычно на ~50% и плавится в области  $-40^\circ\text{C}$  с теплотой плавления  $\Delta H_{\text{пп}} \sim 63 \text{ Дж/г}$  (для 100% кристалличности) [23]. Фазовое поведение высокомолекулярного ПДЭС более сложно. Этот полимер может находиться в двух низкотемпературных кристаллических модификациях ( $\alpha_1$  и  $\beta_1$ ) и двух высокотемпературных ( $\alpha_2$  и  $\beta_2$ ), а также в мезоморфном состоянии ( $\alpha_m$  – колончатая мезофаза). Термодинамические параметры соответствующих фазовых переходов

следующие [7]:  $T_{\alpha_1-\alpha_2} = 214 \text{ К}$  ( $\Delta H = 28 \text{ Дж/г}$ );  $T_{\beta_1-\beta_2} = 206 \text{ К}$  ( $\Delta H = 26 \text{ Дж/г}$ );  $T_{\alpha_2-\alpha_m} = 280 \text{ К}$  ( $\Delta H = 17 \text{ Дж/г}$ );  $T_{\beta_2-\alpha_m} = 280 \text{ К}$  ( $\Delta H = 21 \text{ Дж/г}$ ). Изотропизация мезофазы происходит в области 280–330 К ( $\Delta H = 3 \text{ Дж/г}$ ). Отметим, что сумма значений теплоты низко- и высокотемпературных переходов для  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций очень близка, что позволяет использовать этот параметр для вычисления степени кристалличности даже в тех случаях, когда фазовый состав закристаллизованного полимера недостаточно ясен. Как видно из ДСК-кривых, приведенных на рис. 9, использованные в нашем исследовании ПДМС и ПДЭС проявляют все указанные переходы.

Установлено, что ОДМС со степенью полимеризации менее 20 не кристаллизуются [24]; ОДЭС кристаллизуются при степени полимеризации не менее 30 [16, 25], однако при  $M < 2.0 \times 10^4$  может находиться только в аморфном или кристаллическом состоянии и не образует мезофазы [21]. Согласно нашим калориметрическим измерениям, в БСП-1 и БСП-2 кристаллизуются только ДЭС-блоки (рис. 10, кривые 3 и 4). Низко- и высокотемпературные переходы в них при  $-86$  и  $-25^\circ\text{C}$  по аналогии с переходами при  $-76$  и  $-25^\circ\text{C}$ , наблюдаемыми в ОДЭС с  $M = 3140$  [16], можно, по-видимому, отнести к  $\beta_1$ – $\beta_2$ -переходу и плавлению  $\beta_2$ -фазы в ДЭС-блоке БСП-1. Образования и изотропизации мезофазы не обнаружено. Суммы теплоты низко- и высокотемпературных переходов в расчете на ДЭС-блок для БСП-1 ( $12.5 + 8.6 = 21.1 \text{ Дж/г}$ ) и БСП-2 ( $7.5 + 7.1 = 14.6$ ) отвечают степени кристалличности ДЭС-блоков ~0.45 и 0.31, т.е. обычно наблюдаемой для полимеров, закристаллизованных из аморфного состояния (в противоположность степени кристалличности, близкой к единице, у высокомолекулярного ПДЭС, закристаллизованного из мезоморфного состояния [14, 15]). Приведенные данные свидетельствуют о том, что при низких температурах в самих блок-сополимерах происходит разделение ДМС- и ДЭС-блоков на отдельные фазы с кристаллизацией последних.

О фазовом состоянии систем ПДМС/ПДЭС-блок-сополимеры можно судить, анализируя ДСК-кривые смесей этих полимеров с БСП-1, взятых в массовом соотношении 1 : 1. При таком соотношении компонентов количество БСП-1 в них близко к предельно растворимому в ПДМС

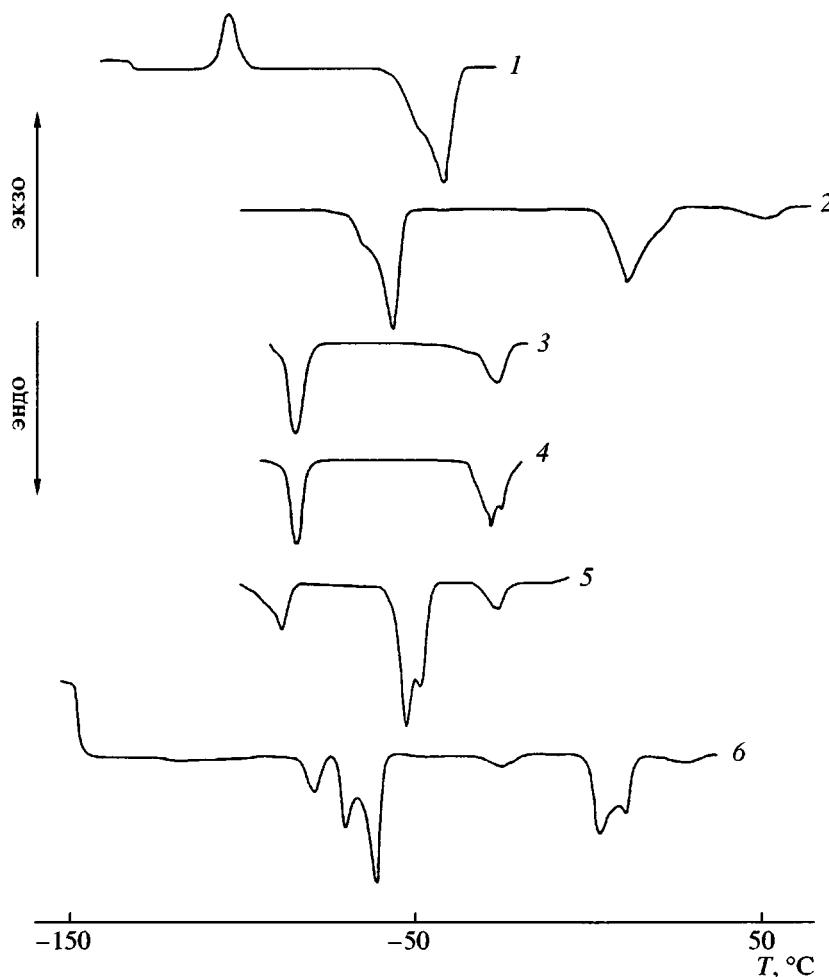
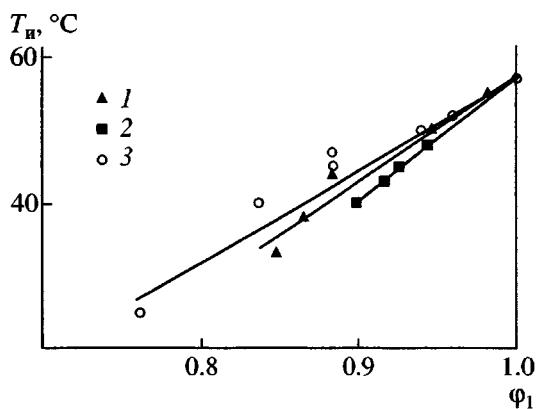


Рис. 9. ДСК-термограммы для ПДМС-1 (1), ПДЭС-1 (2), БСП-1 (3), БСП-2 (4) смесей ПДМС-1–БСП-1 (5) и ПДЭС-1–БСП-1 (6) с массовым соотношением компонентов 1 : 1. Скорость предварительного охлаждения 4 град/мин, скорость нагревания 8 град/мин.

в области комнатной температуры, а в ПДЭС – вблизи температуры изотропизации (рис. 7). ДСК-кривые показывают, что в смесях реализуются все те фазовые переходы, которые проявляются в индивидуальных компонентах. Теплота фазовых переходов высокомолекулярных компонентов в расчете на их содержание в смеси приблизительно равна соответствующим значениям теплоты переходов индивидуальных компонентов (теплота плавления ПДМС в смеси составляет 30 вместо 31 Дж/г; сумма теплоты низко- и высокотемпературных переходов кристалл–кристалл ПДЭС в смеси равна 38.5 вместо 40.2 Дж/г). Такое же соответствие наблюдается между суммами величин теплоты переходов кристалл–кристалл для ДЭС-блоков в смеси БСП-1 с ПДМС и в самом БСП-1. В смеси БСП-1 с ПДЭС сумма значений теплоты этих переходов оказалась в

~2 раза меньше. Приведенные данные указывают на отсутствие сокристаллизации ПДМС и ПДЭС с родственными им блоками в блок-сополимере и на практически полное фазовое разделение обоих компонентов в смесях.

Влияние компонентов смеси друг на друга проявляется в некотором изменении температур фазовых переходов. Для высокомолекулярных компонентов – это понижение температур переходов. Температура плавления ПДМС (температура основного пика плавления) уменьшается на ~8°C. В ПДЭС происходит смещение в сторону более низких температур положения пиков как низкотемпературных, так и высокотемпературных переходов кристалл–кристалл (на ~6°C) и уменьшение температуры пика изотропизации (на ~20°C). Наблюданное уменьшение температур фазовых переходов на ДСК-кривых следует прежде всего



**Рис. 10.** Зависимость температуры изотропизации ПДЭС в системах ПДЭС-1-ОДМС-5 (1), ПДЭС-1-ОДМС-6 (2) и ПДЭС-1-БСП-1 (3) от содержания второго компонента (олигомеров или блок-сополимера).

связать с образованием менее совершенных кристаллов (меньших по размеру и более дефектных) при кристаллизации смесей в процессе охлаждения от комнатной температуры, когда основная часть смеси представляет собой раствор блок-сополимера в полимере. Это связано с тем, что в присутствии растворителя (блок-сополимера) кристаллизация при охлаждении протекает в области более низких температур, чем кристаллизация самого полимера.

Непосредственно термодинамическая природа понижения температуры фазовых переходов полимерных компонентов в их смесях с БСП-1 при ДСК-измерениях может проявляться только в депрессии  $T_n$  ПДЭС, т.е. тогда, когда БСП-1 уже находится в жидком состоянии (выше температуры его плавления  $-25^\circ\text{C}$ ) и когда фазовый переход сопровождается растворением молекул блок-сополимера в полимере. Этот эффект мы исследовали, используя интерферометрический метод, который позволяет определять депрессию  $T_n$  наиболее совершенных мезоморфных кристаллов ПДЭС, предварительно сформированных при медленном охлаждении его расплава. Интерферограммы смеси ПДЭС-БСП-1 при температурах ниже  $T_n$  чистого ПДЭС, как и интерферограммы смеси ПДЭС-ОДМС (рис. 7в), состоят из трех зон, отвечающих фазам мезоморфного ПДЭС (I) и аморфного БСП-1 (III); они разделены фазой II, которая является раствором БСП-1 в полимере. С подъемом температуры граница между фазами I и II смещается в сторону более низких концентра-

ций БСП-1, растворенного в аморфных областях мезоморфной фазы ПДЭС. Определяя концентрацию блок-сополимера (или олигомера) в ПДЭС в области сопряжения фаз I и II и сопоставляя ее с температурой системы, можно установить концентрационную зависимость депрессии  $T_n$ . На рис. 10 приведены зависимости  $T_n - \alpha_1$  для систем ПДЭС-БСП-1, ПДЭС-ОДМС-6 и ПДЭС-ОДМС-5 с  $M = 1.2 \times 10^3$  и  $2.5 \times 10^3$  соответственно. Видно, что  $T_n$  находится в обратной зависимости от молекулярной массы ОДМС и БСП-1 (суммарной ДМС- и ДЭС-блоков). Это соответствует теоретическим предсказаниям для растворителей с высокой ММ [26] и указывает на то, что энтропийный вклад в понижение  $T_n$  ПДЭС от введения в него молекул блок-сополимера, как и энтропийный вклад в растворимость молекул блок-сополимера в полимере, определяется суммарной ММ обоих блоков.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОДМС и ОДЭС полностью совместимы в интервале 20–200°C, по крайней мере до ММ порядка 5000. Системы ПДМС-ОДЭС и ПДЭС-ОДМС при высоких ММ полимерных компонентов ограниченно совместимы, при этом растворимость последних в олигомерах, если и есть, то крайне незначительна. Указанные системы характеризуются наличием ВКТР. Ветви бинодалей на их фазовых диаграммах, отвечающие растворимости олигомеров в полимерах, практически совпадают для обоих типов систем при одинаковой ММ олигомеров. Это предполагает очень близкие значения энергетического и энтропийного вкладов в свободную энергию смешения в данных системах. Наиболее интересным результатом является обнаруженное уменьшение растворимости ДМС- и ДЭС-звеньев олигомерных блоков молекул блок-сополимера в противоположных им гомополимерах по сравнению с растворимостью в них соответствующих индивидуальных олигомеров с той же ММ. Этот факт означает, что введение в молекулу блок-сополимера блока, родственного полимеру, вызывает значительно меньшее изменение энергетического вклада в свободную энергию смешения, чем энтропийного, вследствие увеличения размера молекул блок-сополимера. Данный вопрос требует дальнейшего теоретического анализа и экспериментального изучения с

использованием блок-сополимера с узким ММР и однородным композиционным составом.

В аспекте практического использования блок-сополимеров в качестве совмещающих добавок в смесях ПДМС и ПДЭС меньшая растворимость ДМС- и ДЭС-блоков молекул блок-сополимера в полимерах, чем молекул ОДЭС и ОДМС с той же молекулярной массой, подразумевает возможность полного выхода молекул блок-сополимера на поверхность раздела фаз ПДЭС и ПДМС даже при длине блоков меньше той критической, которая соответствует потере растворимости молекул ОДЭС и ОДМС в этих полимерах (т.е. порядка 10000).

Введение блок-сополимеров ДМС–ДЭС в ПДМС не приводит к заметному уменьшению его температуры плавления. Из этого следует, что блок-сополимеры не могут быть использованы для расширения низкотемпературной области работоспособности ПДМС-резин. В то же время при содержании блок-сополимеров в ПДЭС до 10 об. % не наблюдается и существенного уменьшения его температуры изотропизации. Это в свою очередь означает, что при использовании блок-сополимеров ДМС–ДЭС в качестве совмещающих добавок в смесях ПДМС и ПДЭС не должно происходить заметного сужения температурной области существования ПДЭС в мезоморфном состоянии, способного благоприятно влиять на механические свойства резин на основе таких смесей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Warrick E.L., Pierce O.K., Polmanteer K.E., Saam J.C. // Rubber Chem. Tech. 1979. V. 52. № 3. P. 437.
2. Polmanteer K.E. // Rubber Chem. Tech. 1988. V. 61. P. 470.
3. Tomaneck A. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. New York; London; Tokio: CRS Press, 1996. V. 10. P. 7706.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
5. Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981. Т. 1.
6. Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000.
7. Godovsky Yu.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 127.
8. Papkov V.S., Kvachev Yu.P. // Progr. Colloid Polym. Sci. 1989. V. 80. № 9. P. 226.
9. Papkov V.S., Turetski A., Out G.J., Moeller M. // Int. J. Polym. Mater. 2002. V. 51. P. 369.
10. Папков В.С., Васильев В.Г., Бузин М.И., Дубовик И.И., Ильина М.Н. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 2. С. 330.
11. Пол Д. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981. Т. 2. Гл. 12. С. 39.
12. Раджабов Т.М. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1990.
13. Чайка Е.М., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Папков В.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 6. С. 1268.
14. Papkov V.S., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Litvinov V.M., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 3617.
15. Tsvankin D.Ya., Papkov V.S., Zhukov V.P., Godovsky Yu.K., Svistunov V.S., Zhdanov A.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. № 4. P. 1043.
16. Завин Б.Г., Рабкина А.Ю., Кутейникова Л.И., Благодатских И.В., Дубовик И.И., Герасимов М.В., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 3. С. 507.
17. Завин Б.Г., Жданов А.А., Рабкина А.Ю., Левин В.Ю., Квачев Ю.П., Мартиросов В.А. А. с. 1137099 СССР // Б. И. 1985. № 4. С. 77.
18. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
19. Чалых А.Е., Авгонов А., Чайка Е.М., Герасимов В.К., Папков В.С., Рабкина А.Ю., Завин Б.Г. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1771.
20. Papkov V.S., Svistunov V.S., Godovsky Yu.K., Zhdanov A.A // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 1859.
21. Molenberg A., Moeller M. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 26. P. 8332.
22. Чалых А.Е., Герасимов В.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 63.
23. Чистов С.Ф., Шуралева З.В., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 3. С. 178.
24. Годовский Ю.К., Левин В.Ю., Слонимский Г.Л., Жданов А.А., Андрианов К.А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 11. С. 2444.
25. Out G.J.J., Turetskii A.A., Snijder M., Moeller M., Papkov V.S. // Polymer. 1995. V. 36. P. 3213.
26. Nishi T., Wang T.T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 909.

## Phase State in Poly(dimethylsiloxane) and Poly(diethylsiloxane) Blends

E. M. Chaika\*, A. E. Chalykh\*\*, V. K. Gerasimov\*\*, I. I. Dubovik\*,  
A. Yu. Rabkina\*, B. G. Zavin\*, and V. S. Papkov\*

\*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

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

**Abstract**—The compatibility of poly(dimethylsiloxane)s and poly(diethylsiloxane)s of various molecular masses with one another and block copolymers containing dimethyl- and diethylsiloxane blocks was studied in the temperature range of 20–200°C by the technique of optical interferometry and refractometry. Phase diagrams for these two-component systems were constructed and the critical values of the molecular mass of oligo(dimethylsiloxane)s and oligo(diethylsiloxane)s corresponding to their complete solubility and solubility loss in their high-molecular mass polymeric counterparts were determined. It was found that the solubility of dimethyl- and diethylsiloxane blocks in block copolymers and the unlike homopolymers decreased relative to the solubility of corresponding individual oligomers with the same molecular mass. Phase transitions at low temperatures in poly(dimethylsiloxane) and poly(dimethylsiloxane) blends with block copolymers were studied; it was found that these blocks did not cocrystallize with molecules of homogeneous high polymers but form individual phases.