

УДК 541.64:536.7

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ СИЛАНОЛЬНО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ¹

© 2006 г. А. Е. Чалых*, В. К. Герасимов*, С. Н. Русанова**, О. В. Стоянов**,
О. Г. Петухова*, Г. С. Кулагина*, С. А. Писарев*

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

**Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

Поступила в редакцию 13.03.2006 г.
Принята в печать 22.05.2006 г.

Исследована растворимость компонентов в широком диапазоне температур и составов в системах сополимер (этилен–винилацетат)–тетраэтоксисилан и сополимер (этилен–винилацетат)–полидиметилсилоксан. Построены диаграммы фазового состояния, рассчитаны парные параметры взаимодействия, определены коэффициенты диффузии и энергии активации диффузии. Выявлены температурные и концентрационные области изменения растворимости, связанные с химическим взаимодействием компонентов и изучена структура модифицированных сополимеров. По результатам анализа кинетики движения изоконцентрационных плоскостей в диффузионных зонах смешения компонентов определены временные интервалы начала химической реакции между компонентами и рассчитаны кажущиеся энергии активации процесса. В рамках классической модели Флори–Хаггинаса дана интерпретация бинодальных и пограничных кривых сложного вида.

ВВЕДЕНИЕ

Модификация полиолефинов кремнийорганическими соединениями позволяет направленно изменять весь комплекс эксплуатационных и технологических характеристик, что существенно влияет на режимы переработки полимеров и расширяет области их применения [1]. Для оптимизации состава полимерных композиций и условий формирования структуры смесей значительный интерес представляет информация о фазовой и надмолекулярной организации этих систем. Ранее в работах [2, 3] было показано, что расплавы сополимеров этилена с винилацетатом (**СЭВА**) вступают в химическое взаимодействие с тетраэтоксисиланом по механизму переэтерификации. Тем не менее, вопрос о том, как влияет химическая реакция между компонентами на фазовые равновесия и фазовую структуру указанных композиций остается открытым.

Цель настоящей работы – изучение формирования фазовой структуры сilanольно-модифицированных сополимеров этилена с винилацетатом в широком диапазоне температур и составов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили СЭВА разного состава (Открытое акционерное общество “Сэвилен”, Россия), ПЭВД (Акционерное общество “Казаньоргсинтез”, Россия), этилсиликат ЭТС-32, Si(O₂H₅)₄ (Производственное объединение “Химпром”, Россия), который очищали по известной методике [4], и ПДМС с $M = 1000$ и плотностью 0.935 г/см³ (Федеральный научный центр “ГНИИХТЭОС”, Россия). Некоторые характеристики полимеров приведены в табл. 1. Плотность ЭТС 1.062 г/см³, вязкость 1.6 сП. Выбор модифицирующих компонентов определялся их различной реакционной способностью. В отличие от этилсиликата ПДМС инертен по отношению к расплавам сополимеров в условиях переработки.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 05-03-32491а и 05-03-32503).

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

Таблица 1. Характеристики полимеров

Полимер	Содержание винилацетата, мас. %	Степень кристалличности***, %	Плотность, г/см ³	Показатель текучести расплава при 190°C, г/10 мин	Температура плавления, °C
СЭВА-7	7.1*/6.8**	25.5	0.929	2.4	103
СЭВА-14	14.0*/13.8**	16.6	0.935	9.9	96
СЭВА-20	20.0*/-	9.0	0.936	27.8	84
СЭВА-30	30.1*/29.7**	3.0	0.948	25.6****	75
ПЭВД	-	35.6	0.920	2.0	113

* Определено омылением.

** Определено ИК-спектроскопией.

*** По данным ИК-спектроскопии [5].

**** При 125°C.

Исследовали две группы образцов. В первой группе смешение сополимеров с ЭТС и ПДМС осуществляли на лабораторных вальцах при скорости вращения валков 12.5 м/мин и фрикции 1 : 1.2 в течение 15 мин в интервале 80–160°C. Содержание модификаторов варьировали в интервале 1–10 мас. %.

Во второй группе изучали зоны смешения сополимеров с ЭТС и с ПДМС интерференционным микрометодом [6, 7]. Исследования проводили по стандартной методике [7] в диапазоне температур 70–170°C в режиме ступенчатого нагревания и охлаждения.

Структуру модифицированных сополимеров исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Выявление фазовой структуры осуществляли травлением поверхности образцов в плазме высокочастотного кислородного разряда с последующим приготовлением одноступенчатых угольно-платиновых реплик [8]. Просмотр образцов проводили на ПЭМ EM-301 ("Philips", Голландия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика смешения компонентов

Типичные интерферограммы зон взаимодиффузии систем СЭВА–ЭТС и СЭВА–ПДМС, возникающих вследствие самопроизвольного смешения компонентов, представлены на рис. 1.

Несмотря на существенное различие в параметрах растворимости смешиваемых компонентов, для всех систем полимер–модификатор наблюдается частичная совместимость компонентов с преимущественным растворением силоксанов в фазе

расплава сополимеров. На интерферограммах диффузионных зон присутствует четко выраженная фазовая граница раздела (III), область диффузионного растворения полисилоксана в расплаве полимера (IV) и фаз чистых ЭТС или ПДМС (II). С понижением температуры вблизи межфазной границы появляется область помутнения, в которой наблюдается выделение частиц дисперсной фазы силоксана в расплаве полиолефинов (V). В работах А.А. Тагер с сотрудниками [9] такой тип процесса смешения назван "односторонней диффузией".

В режиме повышения и понижения температуры описанные фазовые изменения обратимы во всем исследованном интервале температур лишь для систем СЭВА–ПДМС и ПЭВД–ЭТС. Аналогичные результаты для системы ПДМС–расплав ПЭ были получены ранее в работе [10].

Принципиально важное значение имеет тот факт, что в системах СЭВА–ЭТС фазовые изменения обратимы и воспроизводятся в циклах нагревание–охлаждение только для низких температур смешения (ниже 110°C). Иначе эти системы ведут себя при более высоких температурах. При $T \geq 120^\circ\text{C}$ и длительных временах наблюдения в смесях сополимеров с ЭТС происходят необратимые изменения, которые проявляются в невоспроизводимости фазового поведения расслоившихся систем. Это свидетельствует о химических изменениях компонентов при смешении.

Используя описанную в работах [11, 12] методику обработки экспериментальных результатов диффузии, осложненной химической реакцией, был проведен анализ кинетики движения изокон-

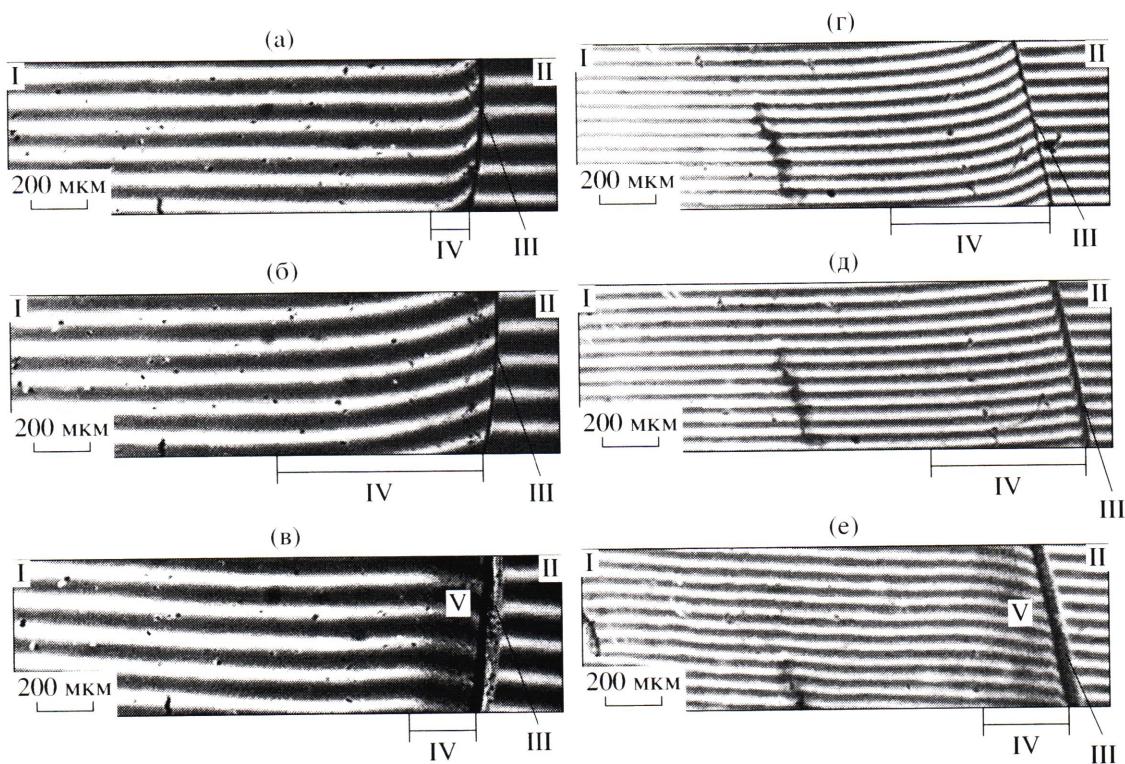


Рис. 1. Интерферограммы зон взаимодиффузии в системах СЭВА-30-ПДМС (а–в) и СЭВА-7-ЭТС (г–е). $T = 80$ (а), 140 (б), 40 (охлаждение) (в), 110 (г), 140 (д) и 80°C (охлаждение) (е). I – фаза СЭВА, II – фаза ПДМС (а–в), ЭТС (г–е); III – фазовая граница; IV – зона диффузии; V – область фазового распада.

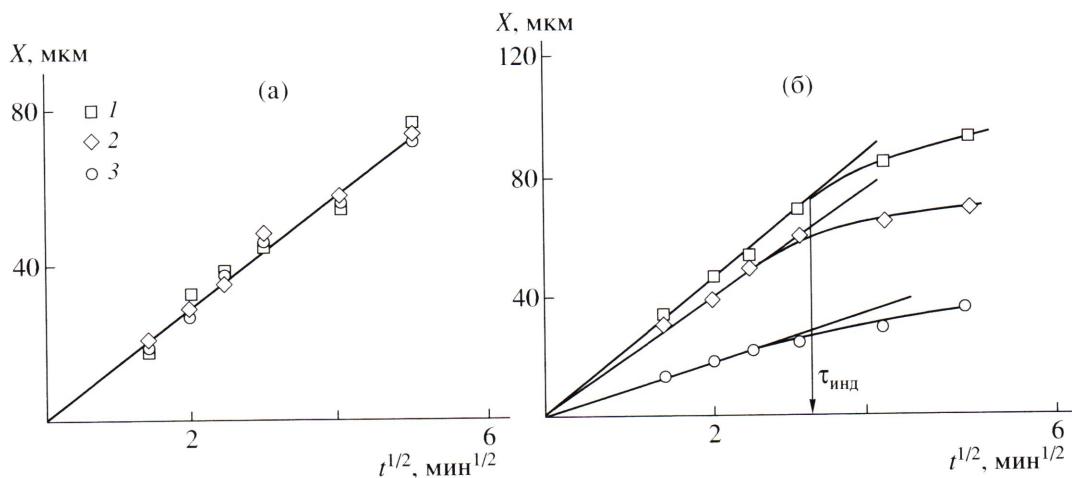


Рис. 2. Кинетика движения фронта ПДМС (а) и ЭТС (б) в матрицу СЭВА-7 при 110 (1), 130 (2), 140 и 160°C (3, а и б соответственно).

центрационных плоскостей в координатах $X - \sqrt{t}$. На рис. 2 представлены типичные кинетические зависимости, характеризующие движение фронтов ПДМС и ЭТС в матрицу сополимера при различных температурах. Видно, что для системы СЭВА-ПДМС зависимости линейны во всем ин-

тервале времен наблюдения. Это означает, что в системе протекают чисто диффузионные процессы с постоянным коэффициентом диффузии. С повышением температуры вид кинетических зависимостей диффузии инертного диффузанта сохраняется неизменным, меняется только угол на-

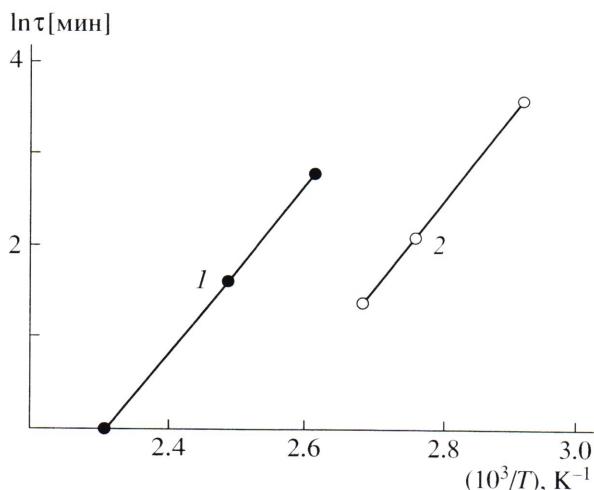


Рис. 3. Зависимость времени индукционного периода от обратной температуры для систем СЭВА-7-ЭТС (1) и СЭВА-30-ЭТС (2).

клона зависимостей, пропорциональный коэффициенту диффузии.

При переходе к реакционноспособным системам СЭВА-ЭТС линейная зависимость $X - \sqrt{t}$ сохраняется только в области низких температур, где процесс смешения имеет чисто диффузионный механизм. При $T > 110^\circ\text{C}$ (рис. 2б) наблюдается замедление движения фронта диффузанта, а в некоторых случаях – его полная остановка. По отклонению кинетической кривой от линейной зависимости, как это показано на рис. 2б, были определены эффективные индукционные периоды, которые являются характерным кинетическим параметром протекающих химических реакций [13].

Таблица 2. Коэффициенты диффузии в расплаве СЭВА различного состава

Система	$T, ^\circ\text{C}$	$-\lg(D) [\text{см}^2/\text{с}]$	$E_a, \text{кДж/моль}$
СЭВА-7-ЭТС	110	6.88	13.2
	130	6.79	
	160	6.68	
СЭВА-14-ЭТС	100	6.5	12.8
	120	6.46	
СЭВА-30-ЭТС	70	6.48	13.2
	90	6.37	
СЭВА-7-ПДМС	110	7.32	11.0
	130	7.25	
	140	7.21	

Известно, что температурная зависимость $\tau_{\text{инд}}$, как и любого кинетического параметра, описывается экспоненциальной зависимостью

$$\tau_{\text{инд}} = B \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где B – константа, E – эффективная энергия активации, отражающая совокупность различных явлений, связанных с началом протекания химической реакции. Экспериментальные точки для исследованных систем в координатах $\ln \tau_{\text{инд}} - 1/T$ образуют прямые линии с близкими углами наклона (рис. 3). Рассчитанная по этим данным эффективная энергия активации химических превращений для сополимеров и ЭТС составляет $77.5 \pm 1.0 \text{ кДж/моль}$.

Таким образом, из кинетических кривых следует, что процесс смешения СЭВА с этилсиликатом в первом приближении можно рассматривать как двустадийный. На первом этапе при приведении в контакт полимера и модификатора имеет место диффузионное смешение компонентов, а по истечении некоторого времени проявляются эффекты, связанные с химической реакцией взаимодействия компонентов.

По начальным участкам кинетических кривых были определены коэффициенты диффузии ЭТС в СЭВА и рассчитаны энергии активации диффузии, численные значения которых приведены в табл. 2. Видно, что коэффициенты диффузии инертных и реакционноспособных модификаторов близки друг к другу. Разница между ними связана с различными значениями ММ диффузантов. Полученные коэффициенты диффузии закономерно изменяются по мере увеличения содержания в цепи звеньев винилацетата.

Сравнение энергетических характеристик процессов диффузии и химической реакции позволяет предполагать, что модификация сополимеров ЭТС в исследованном интервале температур протекает в кинетической области, т.е. лимитирующей стадией является не диффузия, а собственно химическая реакция.

По отклонению кинетических кривых, характеризующих движение изоконцентрационных плоскостей при временах, больших $\tau_{\text{инд}}$, мы рассчитали изменение эффективных коэффициентов диффузии продуктов реакции. Предполагая, что процессы массопереноса протекают в обла-

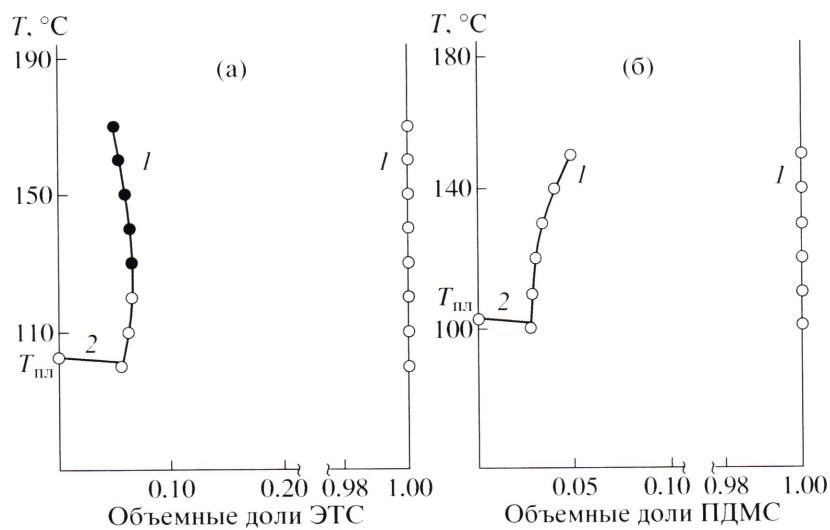


Рис. 4. Фрагмент диаграммы фазового состояния систем СЭВА-7-ЭТС (а) и СЭВА-7-ПДМС (б). 1 – бинодаль, 2 – ликвидус. Пояснения в тексте.

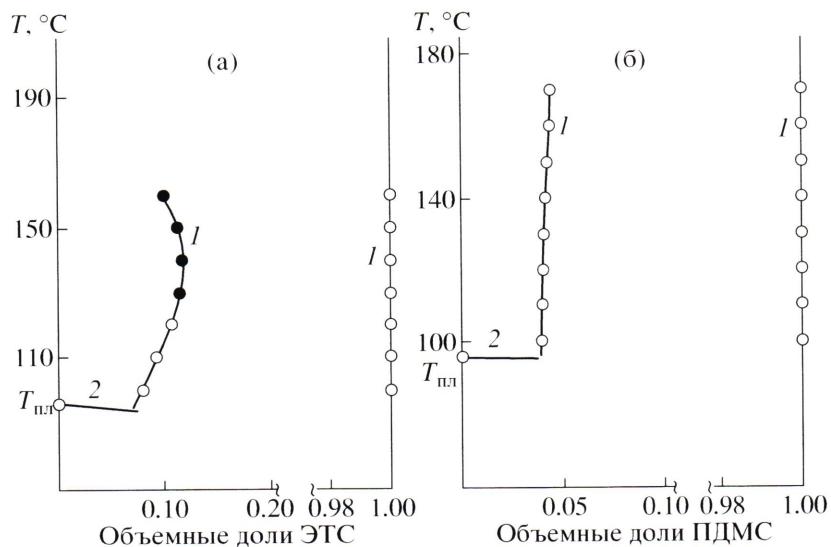


Рис. 5. Фрагмент диаграммы фазового состояния систем СЭВА-14-ЭТС (а) и СЭВА-14-ПДМС (б). 1 – бинодаль, 2 – ликвидус. Пояснения в тексте.

сти незацепленных макромолекул, мы, используя уравнение Рауза, оценили изменение молекулярной массы диффузанта. Показано, что представленные выше кинетические данные могут быть результатом образования димеров и тримеров тетраэтиоксисилана.

Фазовые равновесия

По составам существующих фаз, устанавливающихся на межфазной границе в зоне сопряжения сополимеров с силоксанами, были построены

пограничные кривые. Обратимые участки пограничных кривых являются равновесными бинодальными кривыми; необратимые мы рассматривали как псевдобинодальные, поскольку каждая figurативная точка таких кривых соответствует своей степени превращения. Результаты этих измерений приведены на рис. 4–7. Для сравнения там же представлены диаграммы фазового состояния систем СЭВА-ПДМС. На рисунках светлыми точками обозначены бинодальные участки пограничных кривых, темными – псевдобинодальные.

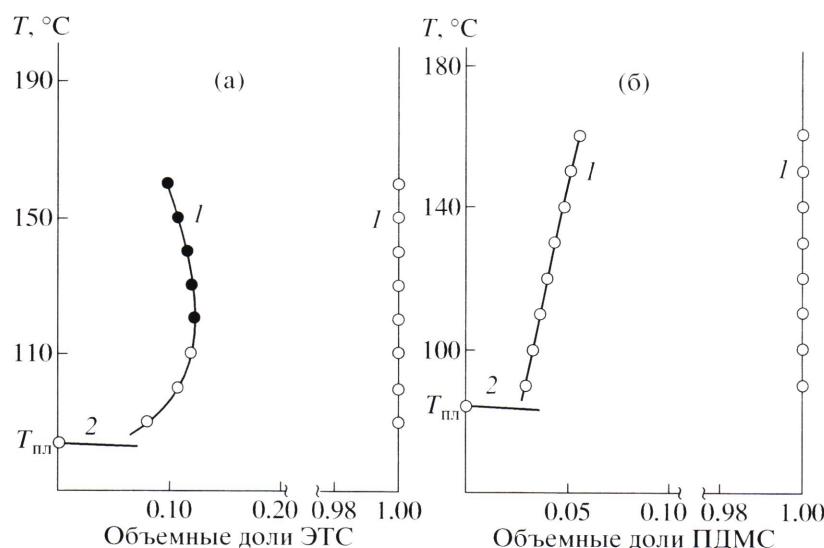


Рис. 6. Фрагмент диаграммы фазового состояния систем СЭВА-20-ЭТС (а) и СЭВА-20-ПДМС (б). 1 – бинодаль, 2 – ликвидус. Пояснения в тексте.

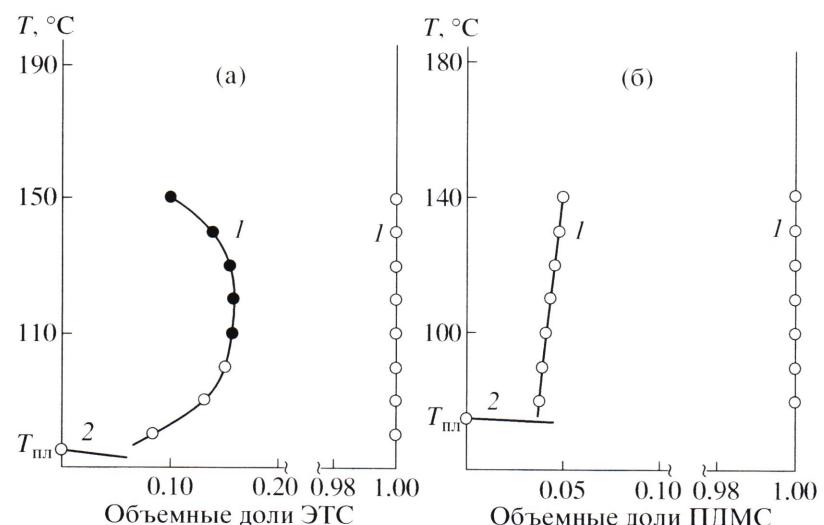


Рис. 7. Фрагмент диаграммы фазового состояния систем СЭВА-30-ЭТС (а) и СЭВА-30-ПДМС (б). 1 – бинодаль, 2 – ликвидус. Пояснения в тексте.

Видно, что в химически инертной системе в пределах погрешности использованного метода диаграмма представляет собой две бинодальные кривые, одна из которых соответствует растворимости СЭВА в ПДМС, а вторая – растворимости ПДМС в СЭВА. Первая кривая располагается в области предельно разбавленных растворов СЭВА в ПДМС, а вторая находится в области 3–10 об. % ПДМС. С повышением температуры растворимость ПДМС возрастает, что свидетельствует о возможном отнесении смесей к системам с ВКТР. Поскольку в сополимерах одновременно

меняются два параметра – ММ и состав цепи, однозначно установить зависимость растворимости ПДМС от строения цепи сополимера по полученным бинодальным кривым не представляется возможным.

Разделить влияние этих параметров удается при термодинамическом анализе полученных экспериментальных данных. В рамках классической среднеполевой теории полимерных растворов параметр Флори–Хаггинса характеризует взаимодействие между сегментами полимера и молекулами растворителя или между сегментами

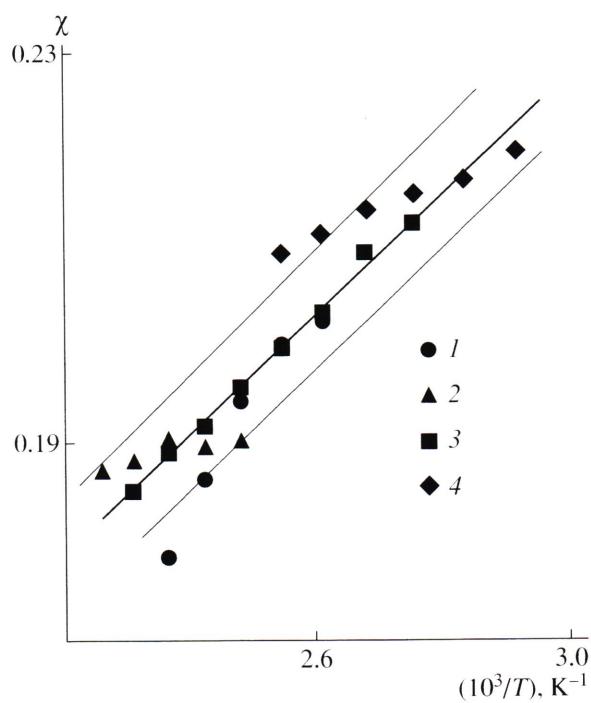


Рис. 8. Зависимость параметра Хаггинаса от обратной температуры для систем СЭВА-7–ПДМС (1); СЭВА-14–ПДМС (2), СЭВА-20–ПДМС (3) и СЭВА-30–ПДМС (4).

двух полимеров. Расчеты χ были выполнены по методике [14]. Температурные зависимости параметров представлены на рис. 8. В пределах ошибки эксперимента ($\pm 12\%$) полученные значения χ образуют единую прямую. Это означает, что в исследованном температурном интервале наблюдается достаточно редкий эффект – независимость растворимости ПДМС от состава сополимеров этилена с винилацетатом при постоянной ММ последних.

Для смесей ЭТС и СЭВА правая ветвь бинодали также находится в области предельно разбавленных растворов и практически совпадает с осью. Левая ветвь пограничной кривой, характеризующая растворимость ЭТС в СЭВА, имеет вид “песочных часов”.

Как отмечено выше, низкотемпературная, обратимая часть пограничной кривой может быть отождествлена с бинодальной кривой диаграммы фазового состояния исходных компонентов. В отличие от смесей СЭВА–ПДМС для смесей СЭВА–ЭТС обнаруживается влияние состава сополимера на совместимость компонентов. Чем больше содержание винилацетатных звеньев, тем протяженность двухфазной области меньше. Одновре-

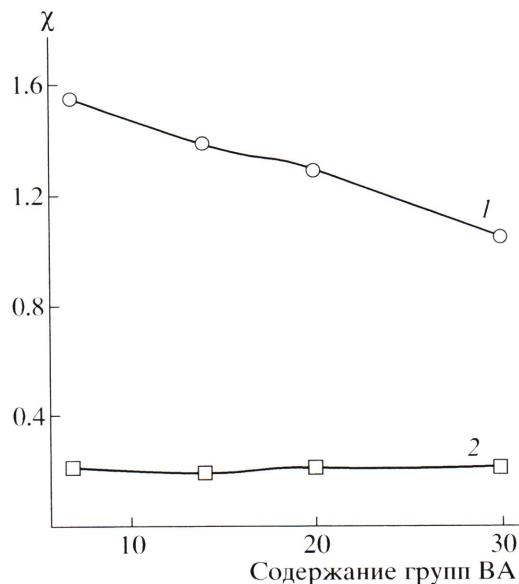


Рис. 9. Зависимость парного параметра взаимодействия от содержания винилацетатных групп в составе сополимера при 100°C для систем СЭВА–ЭТС (1) и СЭВА–ПДМС (2).

менно с этим парный параметр взаимодействия, рассчитанный по описанной выше методике, также показывает улучшение сегментального взаимодействия сополимеров с молекулами ЭТС (рис. 9).

Если ограничиться только низкотемпературной ветвью, не осложненной химическими взаимодействиями, то можно утверждать, что и для таких смесей характерны диаграммы с ВКТР. Используя разработанную ранее [15, 16] методику прогнозирования положения ВКТР по температурным зависимостям парных параметров взаимодействия, нами были рассчитаны бинодальные кривые, оценены значения критических температур и концентрационные зависимости свободной энергии смешения для различных систем СЭВА–ЭТС в предположении отсутствия химической реакции. Показано, что для большинства из них ВКТР изменяется в пределах 150–340°C. Минимальное значение ВКТР наблюдается для сополимеров, обогащенных звеньями винилацетата. В качестве примера на рис. 10 показана рассчитанная бинодальная кривая фазовой диаграммы в системе СЭВА-30–ЭТС. Видно, что в полном соответствии с традиционными диаграммами она асимметрична, критическая концентрация смешена в область разбавленных растворов полимера, низкотемпературный участок экспериментальной бинодали совпадает с расчетными значениями.

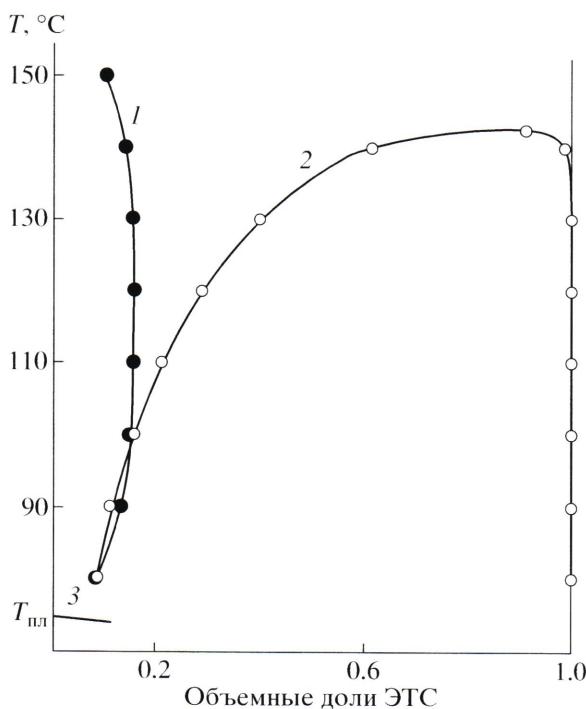


Рис. 10. Экспериментальная (1) и расчетная (2) бинодальные кривые системы СЭВА-30-ЭТС. 3 – фрагмент линии ликвидуса.

Отклонение экспериментально найденной бинодали в области высоких температур, как сказано выше, связано с химическими реакциями превращения компонентов смеси. В рамках предложенного в работах [3, 17, 18] механизма химических реакций взаимодействия этоксисиланов и сополимеров можно выделить два фактора, которые способны влиять на фазовое состояние системы. Во-первых, увеличение молекулярной массы СЭВА за счет появления и роста боковых

фрагментов тетраэтоксисилана. Во-вторых, образование олигомерных и полимерных молекул полисилоксана в матрице СЭВА.

Для выявления этих вкладов в изменение положения бинодальной кривой были проведены расчеты пограничных кривых в рамках теории Флори-Хаггинса с парными параметрами взаимодействия, определенными из экспериментальных данных. В качестве переменного параметра использовали увеличение степени полимеризации одного из компонентов. Рисунок 11а демонстрирует влияние роста молекулярной массы СЭВА при ее модификации, а рис. 11б – роста ММ тетраэтоксисилана при его поликонденсации на изменение составов существующих фаз. В первом случае изменение положения бинодальной точки при повышении степени полимеризации на три десятичных порядка приводит к уменьшению растворимости всего на 3%. Во втором случае эффект принципиально иной – уже образование димера смещает точку на бинодальной кривой на 11%. Поскольку, как следует из рис. 4–7, изменения растворимости в высокотемпературной области достигают 5–15%, можно утверждать, что это связано главным образом с ростом ММ олигосилоксана.

Прямыми доказательством данного эффекта является выполненный нами расчет положения бинодальных кривых на температурно-концентрационном поле диаграмм фазового состояния для различных степеней полимеризации ЭТС. Расчет проводили по следующей схеме.

Определение по низкотемпературному участку бинодальной кривой температурной зависимости парного параметра взаимодействия.

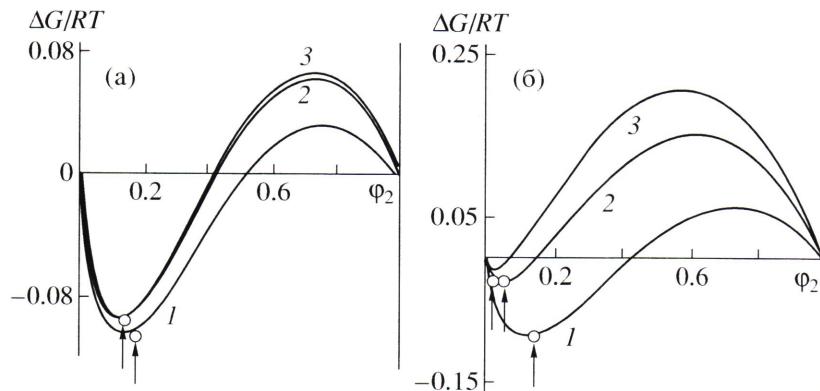


Рис. 11. Концентрационная зависимость свободной энергии смешения бинарной системы при различных степенях полимеризации. а: $r_2 = 1, r_1 = 10$ (1), 100 (2) и 10000 (3). б: $r_1 = 100, r_2 = 1$ (1), 1.5 (2), 2 (3). Стрелками обозначены бинодальные концентрации.

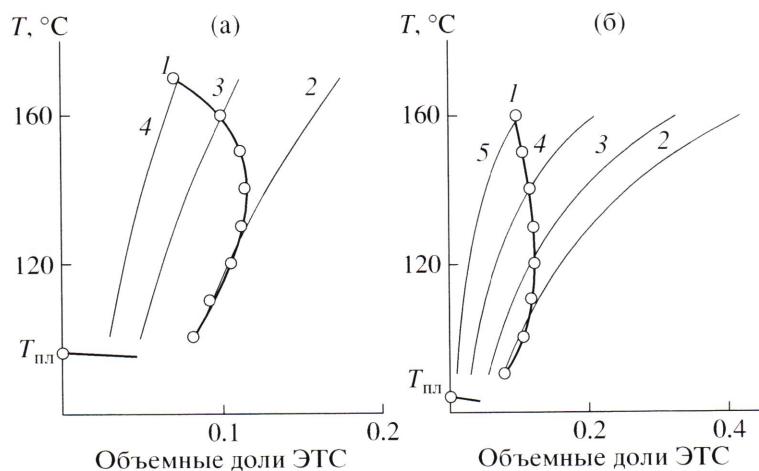


Рис. 12. Фрагменты экспериментальных пограничных кривых (1) и расчетных бинодалей (2–5) систем СЭВА-14-ЭТС (а) и СЭВА-20-ЭТС (б). Степени полимеризации ЭТС 1 (2), 1.2 (3), 1.4 (4) и 2 (5).

Экстраполяция $\chi(1/T)$ в высокотемпературную область.

Расчет степеней полимеризации ЭТС, отвечающих экстраполированным значениям параметра Флори-Хаггинса и составам существующих фаз.

Расчет концентрационной зависимости свободной энергии смешения и определение составов существующих фаз.

Построение бинодальных кривых.

В качестве примера на рис. 12 приведены рассчитанные бинодальные кривые для этоксисилана различной степени полимеризации и экспериментально найденные значения растворимостей. Видно, что в высокотемпературной области каждой экспериментальной точке соответствует своя бинодальная кривая. При этом каждая из систем характеризуется ВКТР, а “песочные часы” – результат влияния химических превращений ЭТС в фазе СЭВА.

Следует отметить, что аналогичные выводы об изменении молекулярно-массовых характеристик были сделаны ранее по данным диффузионных экспериментов – торможении движения диффузионных фронтов.

Структурно-морфологические исследования показали, что все исследованные композиции микрогетерогенны (рис. 13). Для всех образцов четко идентифицируются фазовые сферические выделения, размер которых изменяется в интервале 50–500 нм. Судя по тому, что частицы высту-

пают над поверхностью, обработанной в плазме высокочастотного кислородного разряда, можно утверждать, что скорость их травления меньше, чем матрицы, а это в свою очередь означает, что выделившаяся фаза обогащена силоксанами. Ранее [19] было показано, что наименьшую склонность

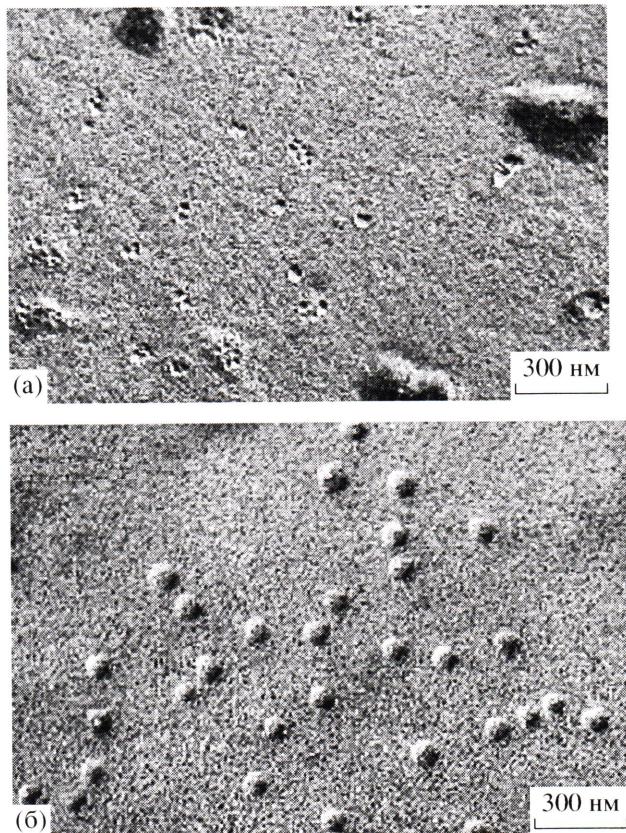


Рис. 13. Микрофотографии образцов СЭВА-14, модифицированных 1 (а) и 7% ЭТС (б).

рость травления среди карбо- и гетероцепных полимеров имеют полисилоксаны.

Таким образом, комплексные исследования диффузионных, фазовых и структурно-морфологических характеристик композиций СЭВА–ЭТС позволяют идентифицировать вклад химических реакций в изменение фазового равновесия и формирование фазовой структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрианова Г.П. Физико-химия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
2. Русланова С.Н., Петухова О.Г., Стоянов О.В. // Структура и динамика молекулярных систем. Сб. статей. М.: ИФХ РАН, 2000. Вып. VII. С. 435.
3. Стоянов О.В., Русланова С.Н., Петухова О.Г., Ремизов А.Б. // Журн. прикл. химии. 2001. Т. 74. № 7. С. 1774.
4. Tamaki R., Naka K., Chujo Y. // Polymer. 1998. V. 30. № 1. P. 60.
5. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. Деханта И. М.: Химия, 1976.
6. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
7. Чалых А.Е., Загайтов А.И., Громов В.В., Коротченко Д.П. Оптический диффузиометр ОДА-2. М.: ИФХ РАН, 1996.
8. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии. М.: Мир, 1972.
9. Tager A.A., Sholokhovich T.I., Bessonov J.S. // Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 321.
10. Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Ананьев В.В. Полимер–полимерные композиции в народном хозяйстве. М.: Знание, 1980.
11. Разумкина Н.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 1998.
12. Чалых А.Е., Кочнова З.А., Жаворонок Е.С. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2147.
13. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. Реология в процессах образования и превращения полимеров. М.: Химия, 1985.
14. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлова Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
15. Хасбуллин Р.Р. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2003.
16. Бухтеев А.Е. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2003.
17. Русланова С.Н. Дис. ... канд. техн. наук. Казань: Казанский гос. техн. ун-т, 2000.
18. Петухова О.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ РАН, 2005.
19. Петрова И.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1974.

Phase Structure of Silanol-Modified Ethylene–Vinyl Acetate Copolymers

A. E. Chalykh^a, V. K. Gerasimov^a, S. N. Rusanova^b, O. V. Stoyanov^b,
O. G. Petukhova^a, G. S. Kulagina^a, and S. A. Pisarev^a

^a Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia

^b Kazan State Technological University,
ul. Karla Markska 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia
e-mail: vladger@mail.ru

Abstract—For (ethylene–vinyl acetate copolymer)–tetraethoxysilane and (ethylene–vinyl acetate copolymer)–polydimethylsiloxane systems, the solubility of components has been studied in a wide range of temperatures and compositions. Phase diagrams have been constructed, pair interaction parameters have been calculated, and diffusion coefficients and activation energies of diffusion have been estimated. The temperature and concentration ranges of a change in solubility related to chemical interactions between the components have been revealed, and the structure of the modified copolymers has been studied. On the basis of the kinetic data on the movement of isoconcentration planes in diffusion zones of component mixing, time intervals corresponding to the onset of the chemical reaction between the components have been determined and the apparent activation energies of the process have been computed. Complex-shaped binodal and boundary curves have been interpreted within the framework of the classical Flory–Huggins theory.