

УДК 678—19 : 532.77

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

В. Н. Кулезнев и Л. С. Крохина

Обзор освещает современные представления о растворимости двух полимеров в общем растворителе и условиях, при которых такая растворимость может наблюдаться. Рассмотрена возможность регулирования свойств смесей полимеров.

Библиография — 126 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1278
II. Термодинамика смешения полимеров и их растворов	1279
1. Система полимер — полимер	1279
2. Система растворитель (1) — полимер (2) — полимер (3)	1283
III. Однофазные растворы смесей полимеров	1287
IV. Факторы, влияющие на предел расслаивания	1295
V. Некоторые особенности перехода однофазного раствора в двухфазный	1301
VI. Двухфазные растворы смесей полимеров	1303

I. ВВЕДЕНИЕ

Смеси полимеров привлекают все большее внимание не только в связи с решением прикладных задач, но также с точки зрения теории совместимости (взаимного растворения) полимеров, являющихся по своей структуре в аморфном состоянии высоковязкими жидкостями. Большая вязкость полимерных жидкостей затрудняет достижение равновесия в них, и в смесях полимеров не происходит макрорасслаивания даже в том случае, если смесь в действительности двухфазна и ее расслаивание обусловлено термодинамически. Это обстоятельство очень полезно в прикладном отношении, ибо именно оно вызвало создание материалов из смесей полимеров. Вместе с тем значительные трудности в определении фазового состава смеси полимеров привели к тому, что все шире стали развиваться исследования их свойств в растворе, где легко установить фазовый состав, а также можно доступными средствами исследовать структуру каждой фазы в отдельности и смеси в целом. В области смесей полимеров в растворе сделано уже немало обобщений, хотя систематически исследовать их начали, по существу, на протяжении последних 20 лет.

Удобство работы с растворами в смысле быстрого достижения равновесия в системе осложняется немалыми трудностями в оценке взаимодействия самих полимеров друг с другом, вызванными присутствием растворителя. По этой причине результаты исследования взаимодействия полимер — полимер в системе полимер — полимер — растворитель не могут быть в настоящее время достаточно обоснованно перенесены на смесь полимеров в отсутствие растворителя или даже на их раствор в другом растворителе.

Установление параметров взаимодействия полимеров и параметров структуры их бинарной смеси по результатам исследования их растворов — важнейшая задача будущего.

Предлагаемый обзор посвящен в основном обобщению работ в области растворов смесей полимеров, не содержащих ионогенных или сильно полярных групп в макромолекулах. Обзоры на эту тему отсутствуют как в советской, так и в зарубежной литературе.

II. ТЕРМОДИНАМИКА СМЕШЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ИХ РАСТВОРОВ

1. Система полимер — полимер

Самопроизвольное перемешивание двух жидкостей приводит к образованию однофазного истинного раствора одного компонента в другом в случае, если процесс этот сопровождается уменьшением термодинамического потенциала G . Известно, что

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

Условием самопроизвольного смешения является $\Delta G < 0$. Самопроизвольный процесс прекращается, когда $\Delta G = 0$, и тогда жидкости относятся к числу ограниченно смешивающихся.

Направление изменения потенциала и величина ΔG определяются соотношением ΔH и $T \Delta S$, причем энтальпия смешения ΔH определяется величиной и знаком теплового эффекта смешения, а энтропия смешения ΔS отражает изменение упорядоченности системы в результате перемешивания молекул.

Легче всего рассчитать изменение параметров для идеализированной системы. Если представить себе, что структура смешиваемых жидкостей и структура смесей совершенно подобны и что по этой причине не происходит ни изменения объема при смешении, ни изменения ближнего порядка, то изменение энтропии при смешении определяется увеличением числа способов, которыми можно разместить в пространстве молекулы двух сортов. Расчет, основанный на решеточной теории растворов^{1, 2, 3}, дает следующее выражение для изменения энтропии при смешении n_1 молекул одной жидкости и n_2 молекул другой:

$$\Delta S = -k n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} - k n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

где k — константа Больцмана.

Согласно этому уравнению, изменение энтропии при смешении жидкостей уменьшается с ростом молекулярного веса. Действительно, чем больше молекулярный вес, тем меньше число молекул (n_1 и n_2) в единице объема. С уменьшением числа частиц уменьшается и число комбинаций, с помощью которых молекулы можно расположить, то есть уменьшается энтропия смешения.

Если принять мольный объем обычной низкомолекулярной жидкости за 100 см^3 , а мольный объем полимера за $100\,000 \text{ см}^3$, то при смешении 1 см^3 одной низкомолекулярной жидкости с 1 см^3 другой, значение $T \Delta S$, рассчитанное⁴ по формуле (2), равно $8,3 \text{ кал/2 см}^3$; при смешении 1 см^3 полимера с 1 см^3 низкомолекулярной жидкости $T \Delta S = 4,5 \text{ кал/2 см}^3$, а при смешении таких же количеств двух полимеров $T \Delta S = 0,0083 \text{ кал/2 см}^3$.

Заметим, что в данном случае речь идет об образовании идеальной смеси, когда молекулы одного полимера окружены молекулами другого и при этом образуют молекулярно-дисперсную систему, в которой отсутствуют флуктуации концентрации.

Из приведенных данных ясно, что изменение энтропии в случае смешения полимеров настолько мало, что его можно не учитывать при рас-

чете ΔG . Величина $T\Delta S$ не может повлиять на знак изменения ΔG , и поэтому изменение термодинамического потенциала определяется знаком изменения энтальпии (тепловым эффектом).

Из той же решеточной модели раствора можно получить выражение для ΔH смешения n_1 молекул растворителя с полимером, объемная доля которого в растворе составляет φ_2 :

$$\Delta H = kT\chi_1 n_1 \varphi_2 \quad (3)$$

где χ_1 — безразмерный параметр, характеризующий избыточную энергию взаимодействия в растворе. В свою очередь:

$$\chi_1 = \frac{z \Delta\omega_{12} x_2}{kT} \quad (4)$$

где $\Delta\omega_{12}$ — энергия взаимодействия молекулы растворителя с сегментом молекулы полимера, который по размеру равен молекуле растворителя, z — координационное число решетки, принятой в качестве модели раствора, $x_2 = \frac{v_2}{v_1}$ (v_2 и v_1 — молярные объемы полимера и растворителя).

На основании приведенной здесь теории Флори — Хаггинса^{1, 2, 3}, Флори⁵, а также Скотт и Мага⁶ получили практически одинаковое выражение для химических потенциалов смешения двух полимеров (полимер 2 и полимер 3), которое можно записать в виде:

$$(\mu_2 - \mu_2^0) = \ln \varphi_2 + \left(1 - \frac{x_2}{x_3}\right) \varphi_3 + x_2 \chi_{23} \varphi_3^2 \quad (5)$$

$$(\mu_3 - \mu_3^0) = \ln \varphi_3 + \left(1 - \frac{x_3}{x_2}\right) \varphi_2 + x_3 \chi_{23} \varphi_2^2 \quad (6)$$

где χ_{23} — параметр взаимодействия полимеров, μ — химический потенциал одного полимера в среде другого полимера, μ^0 — химический потенциал того же полимера в окружении подобных себе молекул.

Критические условия смешения двух полимеров (т. е. концентрация и величина параметра взаимодействия, при которых наступает расслаивание) были определены Скоттом⁷, получившим выражения для критического параметра взаимодействия и критической концентрации:

$$\chi_{23c} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} + \frac{1}{\sqrt{x_3}} \right)^2 \quad (7)$$

$$\varphi_{2c} = \sqrt{x_3} / (\sqrt{x_2} + \sqrt{x_3}) \quad (8)$$

$$\varphi_{3c} = \sqrt{x_2} / (\sqrt{x_2} + \sqrt{x_3}) \quad (9)$$

Для частного случая смеси полимеров с одинаковыми длинами молекул ($x_2 = x_3 = x$), $\varphi_{2c} = \varphi_{3c} = 1/2$ и $\chi_{23c} = 2$.

Подставив $\chi_{23c} = 2$ в уравнение (4), получим, что в критической точке для смеси полимеров соблюдается условие:

$$z \Delta\omega_{23} / kT = \frac{2}{x} \quad (10)$$

Когда x велико, $\Delta\omega_{23}$ мало. При больших молекулярных весах полимеров уже ничтожная энергия их взаимодействия, то есть ничтожное поглощение тепла при смешении, приведет к расслаиванию. Таким образом, в идеальной смеси полимеров расслаивание наблюдается при самом незначительном эндотермическом эффекте, и ничтожная положительная величина изменения энтропии не может компенсировать увели-

чение энтальпии. Смешение полимеров может иметь место лишь при значительном выделении тепла.

Впервые систематическое исследование теплот смешения полимеров предприняли Слонимский с сотр.^{8,9} Из исследованных ими 21 пары полимеров только в двух (полибутадиеновый каучук в смеси с полистиролом или бутадиенстирольным каучуком) знак теплового эффекта не согласовывался с поведением полимеров при смешении. Выделение тепла при смешении этих двух расслаивающихся пар полимеров авторы объяснили изменением объема при смешении.

Последующие работы показали, что расслаивание смеси растворов или расплавов наблюдается даже тогда, когда полимеры чрезвычайно близки по природе¹⁰⁻¹⁴. Двухфазные системы возникают в смеси расплавов линейного и разветвленного полиэтилена (ПЭ)¹⁵, в смеси растворов бутадиеннитрильных сополимеров СКН-18 и СКН-40¹⁶ и в смеси расплавов сополимеров метилметакрилата (ММА) с бутилакрилатом при различии в содержании ММА в макромолекулах более 10%¹⁷, а также в смеси бутадиенстирольных сополимеров при различии в составе ~20%¹⁸. Двухфазные системы возникают даже в растворе смеси изотактического и атактического полиметилметакрилата (так называемые стереокомплексы)¹⁹. Есть основания ожидать несовместимости фракций одного и того же полимера, существенно отличающихся по молекулярному весу, что уже было показано на примере раствора фракций ПЭ²⁰.

Некоторые термодинамические характеристики процесса смешения низкомолекулярных полиизобутилена и полиметилсилоксана определили Аллен, Джи и Николсон²¹. Экспериментально определив теплоту смешения полимеров, из теории Флори — Хаггинса по уравнению (3), авторы рассчитали параметр взаимодействия полимеров, приходящийся на сегмент $\alpha_{23} = \frac{\chi_{23}}{v}$ (v — молярный объем полимера). Полученное значение

оказалось сравнимым по порядку величины с вычисленным по теории Гильдебранда из разности параметров растворимости полимеров δ_2 и δ_3 . Так как теория Гильдебранда основана на предположении о хаотическом распределении молекул, то полученная величина должна была соответствовать такому строению смеси. Значение α_{23} авторы приравнивали к величине α_{23c} определяющей, по уравнению (7), условие критического разделения смеси на две фазы. Это позволило рассчитать критическую температуру смешения полимеров. Если бы за фазовое разделение этой смеси была ответственна только теплота смешения, то разделение должно было бы происходить при температуре, почти на 300° ниже, чем наблюдаемая критическая температура. Авторы²¹ пришли к выводу, что энтропийный вклад в член $\chi_{23}kTn_1\phi_2$ в уравнении (3) достаточно велик. Вычисленная ими из экспериментальных данных энтропия смешения полимеров значительно отличалась от расчетной. Именно это обстоятельство, являющееся следствием некоторой упорядоченности системы, по мнению авторов, ответственно за отклонение расчетных данных от экспериментальных.

Недавно Флори²² опубликовал результаты расчета изменения термодинамических параметров при смешении полимеров, произведенного на основе теории растворов Пригожина²³.

Расчет учитывает, что равновесные свойства жидкости, ее термодинамические параметры зависят от флуктуации плотности жидкости, то есть определяются ее внутренней структурой. При смешении могут произойти изменения в структуре, которые повлияют на величину термодинамических параметров. Структуру жидкости охарактеризовали через плотность и свободный объем, а также температурный коэффициент расширения.

На основе экспериментально определенных значений термодинамических параметров для полиизобутилена (ПИБ) и ПЭ (полиметилена) были рассчитаны термодинамические параметры, характеризующие смешение этих двух полимеров при температуре, лежащей выше температуры плавления. Так, при $150^\circ \Delta H = 2,5 \text{ кал/100 г смеси}$, а $T\Delta S$ является отрицательной величиной и равно $-5,4 \text{ кал/100 г смеси}$. Поэтому ΔG велико ($7,9 \text{ кал/100 г смеси}$) и положительно, что указывает на несовместимость полимеров. Флори не указал причин уменьшения энтропии при смешении. По-видимому, возможное увеличение упорядоченности системы, увеличение ближнего порядка, увеличивает некомбинаториальную составляющую энтропии (см., например, ²⁴), что обсуждается в следующем разделе обзора.

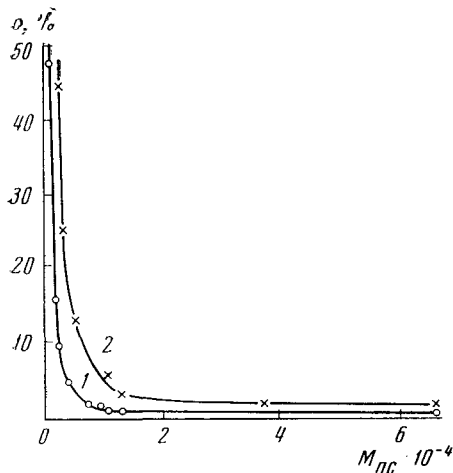


Рис. 1

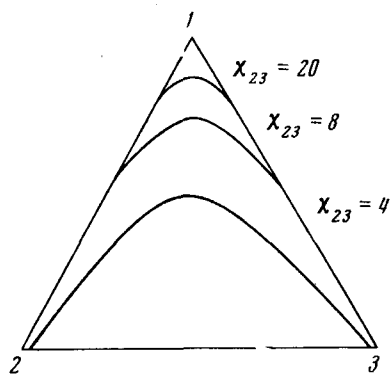


Рис. 2

Рис. 1. Предел растворимости c (%) ПС в ПИ ($\bar{M}_w = 10^6$) (1) и в ПММА ($\bar{M}_w = 0,87 \cdot 10^6$) (2) в зависимости от молекулярного веса ПС

Рис. 2. Диаграмма трехкомпонентной системы растворитель (1) — полимер (2) — полимер (3) при условии $x_2 = x_3 = x = 1000$ и одинаковом взаимодействии полимеров с растворителем ⁷

Значительное уменьшение энтропии при смешении полимеров выше температуры стеклования показывает, что расслаивание смеси может наступать даже при небольшом экзотермическом эффекте, как это было экспериментально показано ^{8, 9}.

Учитывая сказанное, становится очевидной неправомерность оценки взаимной растворимости (совместимости) полимеров по величине разности их энергии когезии ²⁵, ибо такая оценка не учитывает большой роли энтропийного фактора в выражении для термодинамического потенциала смешения полимеров.

Трудность прямого экспериментального определения изменения термодинамического потенциала при смешении указывает на важность данных по прямому определению взаимной растворимости полимеров ^{26, 27}, как меры их сродства. Из рис. 1 видно, что независимо от химической природы растворимость полимеров в области больших молекулярных весов мала и составляет доли процента; лишь при малых молекулярных весах растворимость возрастает. Оказалось, что полистирол (ПС) неограниченно растворяется в высокомолекулярном полиизопрене (ПИ) только при $M_w \leq 600$, а в полиметилметакрилате (ПММА) при $M_w \leq 1500$.

Эти данные качественно совпадают с результатами других исследований. Так, Берек²⁸, определяя зависимость критической концентрации расслаивания ПС и атактического полипропилена (ПП) в растворе при разных молекулярных весах полимеров, путем экстраполяции нашел, что в отсутствие растворителя способностью неограниченно смешиваться обладают полимеры с молекулярными весами, лежащими в пределах 330—660. Кун и Кантов²⁹ нашли, что полиметилметакрилат со степенью полимеризации 17 ($M_w \sim 1500$) должен быть θ -растворителем для ПС. Значительная растворимость олигомеров акрилатов различного строения в полиметилметакрилате была установлена в работе³⁰.

Перечисленные работы, а также работа Пакстона³¹, установившего ограниченную взаимную растворимость олигомеров, опровергают предсказания³² о том, что неограниченно растворяться друг в друге могут полимеры с $M_w \sim 10^4$. По данным рис. 1, $M_w = 10^4$ является той границей молекулярных весов, ниже которой растворимость быстро увеличивается с уменьшением молекулярного веса.

Среди различных пар высокомолекулярных полимеров, отличающихся по химической природе и в то же время неограниченно взаимно растворяющихся, можно назвать, по-видимому, только поливинилхлорид и бутадиеннитрильный каучук СКН-40³³, сильно взаимодействующие друг с другом вследствие полярности групп.

Учитывая сильное увеличение взаимной растворимости (вплоть до неограниченной) полимеров с уменьшением M_w ниже 10^4 , была высказана гипотеза³⁴ о наличии сегментальной растворимости полимеров на границе их раздела. Явление это обусловлено двойственной природой макромолекул. Действительно, макромолекулы состоят из сегментов, которые и осуществляют элементарный акт теплового движения (перемещения макромолекулы). Можно предположить³⁴, что на границе раздела полимеров в блоке и, особенно, в растворе сегменты разнородных макромолекул взаимно растворяются. Взаимная растворимость сегментов хорошо подтверждается тем, что мономеры (в том числе гидрированные) большинства полимеров неограниченно взаимно смешиваются. Подтверждается это также хорошей взаимной растворимостью олигомеров (рис. 1). Можно сказать поэтому, что подавляющее большинство полимеров несовместимо на макромолекулярном уровне и совместимо на уровне сегментов в межфазном слое³⁴. Наличие переходного межфазного слоя, возникающего в результате сегментальной растворимости, обуславливает, по-видимому, достаточно интенсивное взаимодействие полимеров в их двухфазной смеси, то есть в случае их несовместимости. Начатые в последнее время опыты Тагер³⁵ по экспериментальному определению термодинамического потенциала смеси полимеров показывают, что величина ΔG в данном случае достаточно велика и отрицательна даже для смеси несовместимых полимеров.

2. Система растворитель 1 — полимер 2 — полимер 3

Растворы смесей двух полимеров в общем растворителе, с которым каждый из полимеров смешивается неограниченно, при определенных условиях расслаиваются на две фазы, содержащие преимущественно один полимер. Практика показала, что расслаиваются не только смеси полимеров, сильно различающихся по природе и структуре, взаимная нерастворимость которых очевидна, но и смеси полимеров, чрезвычайно близких по природе, таких как орто- и пара-полиметилстиролы³⁶, линейный полистирол с разветвленным¹⁰, полиметилакрилат с полиэтилакрилатом¹¹, полиметилакрилат с полиметилметакрилатом¹¹ и др.

При бесконечном разбавлении смеси, когда в растворе находятся изолированные макромолекулы, система полимер — полимер — растворитель однофазна. Расслаивание, как и всякое критическое явление, наступает в результате взаимодействия однородных макромолекул и обусловленного этим взаимодействием изменения надмолекулярной структуры системы. Поэтому, увеличивая концентрацию растворов смесей полимеров, мы можем ожидать расслаивания лишь при достаточно большой концентрации, как это следует из уравнений (7) — (9), зависящей, в первую очередь, от параметра взаимодействия полимеров χ_{23} и их степени полимеризации x_2 и x_3 .

Термодинамический анализ условий перехода однофазного раствора в двухфазный проведен в основном в работах Скотта⁷, Томпа³⁷ и Марона³⁸. Расчеты Скотта и Томпа, дополняющие друг друга, основаны на теории Флори — Хаггинса и подробно изложены в книгах Флори³⁹ и Томпа⁴⁰.

Если предположить, что степень полимеризации полимеров и их сродство к растворителю равны ($x_2 = x_3 = x$ и $\chi_{12} = \chi_{13} < 0,5$), то из равенства химических потенциалов полимеров и растворителя в обеих фазах расслоившегося раствора в соответствии с уравнением (5) можно получить следующее выражение:

$$\ln \varphi_2 + \chi_{23}(1 - v_1)\varphi_3^2 = \ln \varphi_2' + \chi_{23}(1 - v_1')\varphi_3'^2 \quad (11)$$

где объемная доля полимера 2 в одной фазе $\varphi_2 = \frac{v_2}{v_2 + v_3}$, объемная доля

полимера 2 в другой фазе $\varphi_2' = \frac{v_2'}{v_2' + v_3'} = \frac{v_3}{v_2 + v_3} = 1 - \varphi_2$ и, следова-

тельно, $\varphi_3 = 1 - \varphi_2$ и $\varphi_3' = 1 - \varphi_2'$.

Уравнение (11) является основным, описывающим состав сосуществующих фаз расслоившейся системы полимер 2 — полимер 3 — растворитель 1.

При заданных исходных условиях равенства степени полимеризации и одинакового сродства полимеров к растворителю «симметрия» уравнения (11) выглядит естественной. Расчет фазовой диаграммы по уравнению (11) приводит к получению симметричных бинодалей, отделяющих двухфазную область от однофазной (рис. 2). Положение бинодалей в данном случае определяется лишь величинами χ_{23} и x .

По аналогии с бинарной системой легко определяется критическая концентрация расслаивания и критический параметр взаимодействия полимеров в тройной системе:

$$\varphi_{1c} = \varphi_{3c} = (1 - \varphi_{1c})/2 \quad (12)$$

$$\chi_{23c} = 2/(1 - \varphi_{1c}), \quad (13)$$

Из уравнения (13) видно, что фазовое разделение происходит только из-за взаимодействия полимер — полимер; величины χ_{12} и χ_{13} , характеризующие взаимодействие каждого полимера с растворителем, даже не входят в уравнения, описывающие критические условия. Из сравнения критических параметров взаимодействия полимеров в тройной и бинарной системах [уравнения (13) и (7), соответственно] следует считать, что в присутствии растворителя между полимерами допустимо более сильное взаимодействие, не вызывающее фазового разделения, чем в бинарной системе. Однако, как и в случае бинарной системы, взаимодействие полимеров в критической точке мало, что следует из анализа уравнения (13). Приравняв величину χ_{23} из уравнения (4) к критическому парамет-

ру взаимодействия из уравнения (13), получаем $\chi_{23c} = xz \Delta\omega_{23}/kT = \frac{1}{1 - \varphi_{1c}}$.

Это выражение удобнее записать в виде $\chi_{23c}(1 - \varphi_{1c}) = 1/x$. Отсюда видно, что для высокомолекулярных соединений, которым соответствуют большие значения x , величина χ_{23c} очень мала. Отсюда был сделан вывод: взаимная нерастворимость полимеров в растворе скорее правило, чем исключение. Из равенства также видно, что чем больше параметр взаимодействия, тем меньше концентрация расслаивания (см. рис. 2). Расслаивания нет, когда $(1 - \varphi_{1c}) \ll 1/x$; следовательно, растворы смесей полимеров, у которых x велико, должны расслаиваться при очень низких концентрациях, причем с увеличением молекулярного веса полимеров предел расслаивания должен уменьшаться.

Скотт показал⁷, что диаграмма фазового состояния, подобная изображенной на рис. 2, справедлива для большого класса тройных систем, характеризующихся тем, что χ_{12} не сильно отличается от χ_{13} , а длины цепей молекул удовлетворяют условию $x_2^{1/2} < x_3 < x_2^2$. Этому условию удовлетворяет большинство систем, встречающихся на практике, и отсюда следует, что взаимная нерастворимость полимеров в растворе носит общий характер.

Симметрия фазовой диаграммы нарушится, если не соблюдается равенство $x_2 = x_3 = x$. Несимметричные диаграммы были получены в⁴⁰⁻⁴². При этом критическая точка была сдвинута в тройной диаграмме (рис. 2) по оси полимеров в сторону полимера с меньшим молекулярным весом.

Несимметричная фазовая диаграмма возникает и в случае $\chi_{12} \neq \chi_{13}$. В этом случае наблюдается разная сольватация макромолекул растворителем, что приводит к тому, что действительные размеры клубков макромолекул разных полимеров различаются даже при условии равенства их молекулярных весов. Подробный термодинамический анализ влияния природы растворителя на критические условия расслаивания отсутствует; однако Томпа показал³⁷, что когда взаимодействие одного из полимеров с растворителем равно нулю, фазовая диаграмма оказывается совершенно несимметричной.

Термодинамический анализ показывает, что полимеры обладают малым сродством друг к другу. Так, Скотт⁴³, основываясь на известных значениях параметров растворимости ПС и ПБ, установил, что смеси двух бутадиенстирольных сополимеров должны расслаиваться, если содержание стирола в них различается всего на 8% (см. также¹⁸). Томпа^{40, 42} на основе развитой им теории фазовых равновесий предсказал возможность расслаивания фракций одного и того же полимера, когда фракции существенно различаются по молекулярному весу и помещены в растворитель, являющийся плохим для данного полимер-гомологического ряда. Этот вывод был экспериментально подтвержден впоследствии^{20, 44}.

Согласно теории⁷ полностью несовместимая система, то есть система, в которой одна фаза состоит из растворителя и полимера 2, а другая из растворителя и полимера 3, теоретически возможна только при очень большой величине χ_{23} или при высоких концентрациях смешиваемых полимеров, что достаточно хорошо подтверждается экспериментально.

Развитые теории фазового состава смеси полимеров в растворе являются, как мы сейчас понимаем, упрощенными и отражают идеализированные представления о поведении полимеров в растворе. Теория вместе с тем правильно отражает основные закономерности расслаивания в системе полимер — полимер — растворитель, на что указывают некоторые, приведенные ниже экспериментальные работы в этой области.

Основные выводы, следующие из теории Флори — Хаггинса, качественно подтверждаются работой Добри и Бойер-Кавеноки⁴⁵, исследовавших 78 композиций в растворе. Авторы изучали влияние природы полимеров, их молекулярных весов и соотношения в смеси, а также типа растворителя на смешиваемость полимеров в растворе, определяя предел расслаивания и анализируя состав сосуществующих фаз.

Теория получила также подтверждение исследованиями смеси полимергомологов в общем растворителе. Сиглаф¹⁰ наблюдал разделение на две фазы в бензоле смеси линейного полистирола с его микрогелем. Наилучшее количественное подтверждение теория получила в работе Конингсфельда и Ставермана²⁰, рассчитавших в соответствии с предсказаниями Томпа^{40, 42}, что для смеси двух полиэтиленов с M_w $1,2 \cdot 10^4$ и $5,4 \cdot 10^5$ появления третьей фазы в растворе следует ожидать при $119,0$ — $121,7^\circ$. Обнаружено, что смеси этих гомологов в дифениловом эфире действительно разделяются на три фазы в интервале $120,4$ — $121,6^\circ$. Совпадение с теорией вполне удовлетворительное. В работе Шульца и Флори⁴⁶, также исследовавших фазовое разделение двух гомологов ПС ($x_2=770$ и $x_3=1100$) в циклогексане, найдено, что характер теоретических и экспериментальных кривых одинаков, но экспериментальные кривые охватывают намного более широкую область составов и температур, чем расчетные. Как показали Конингсфельд и Ставерман⁴⁴, причина расхождения заключается в том, что Шульц и Флори при обработке экспериментальных данных пренебрегли полимолекулярным характером полимеров.

Количественное подтверждение теория получила в экспериментальных исследованиях Бристоу⁴⁷ и Берека с сотр.²⁸ Симметричные диаграммы были получены Бристоу для системы натуральный каучук — полиметилметакрилат — бензол и Береком для системы полистирол — полипропилен — толуол, в которых полимеры имели одинаковые молекулярные веса и растворитель был хорошим по отношению к обоим полимерам. Системы аналогичны случаю, характеризующемуся параметрами $x_2=x_3=x$ и $\chi_{12}=\chi_{13}$, рассмотренному Скоттом⁷.

Критические точки, рассчитанные Бристоу, не ложились на экспериментальные кривые; автор объясняет расхождение неточностью определения молекулярных весов. Рассчитанная Береком по уравнению Скотта (11) теоретическая бинодаль совпала с экспериментальной. Симметрия нарушилась, когда были взяты полимеры с разными молекулярными весами.

Интересное сопоставление теории Флори — Хаггинса с теорией Гильдебранда провели Аллен, Джи и Николсон³². Из данных по распределению полимеров в фазах они определяли параметр взаимодействия

$$\alpha_{23} = \frac{\chi_{23}}{v}.$$

Найденный из фазового равновесия параметр взаимодействия

по порядку величины оказался сопоставимым с параметром взаимодействия других пар полимеров, например, с рассчитанным Скоттом⁷ из данных Добри и Бойер-Кавеноки и с найденным Штокмайером и Стенли⁴⁸ методом светорассеяния. Кроме того, параметр взаимодействия был

$$\text{вычислен также по формуле }^{49, 50} \text{ Гильдебранда } \alpha_{23} = \frac{\delta_2 - \delta_3}{RT}.$$

Работу³² интересно сравнить с работой Пакстона³¹. Пакстон определил параметр взаимодействия полимеров с помощью уравнения, полученного им на основе теории Марона^{38, 51, 52} для смеси двух низкомолекулярных полимеров в общем растворителе. Теория Марона вносит изменение в обычное выражение Флори — Хаггинса для свободной энергии,

включая в него член, отражающей изменение эффективного объема полимера в растворе, вследствие чего параметр взаимодействия меняется с концентрацией раствора.

В табл. 1 объединены значения параметров взаимодействия ПС с ПБ в растворе, вычисленные на основе различных теорий.

В какой-то мере понятно различие в результатах, которые дают теории Флори — Хаггинса и Гильдебранда. Как уже указывалось, Гильдебранд предполагал полную хаотичность в расположении молекул.

Заниженные результаты по теории Флори — Хаггинса свидетельствуют об отклонении от хаотичности в сторону некоторой упорядоченности системы и уменьшении энтропии. Это было подтверждено расчетами Флори для бинарной системы²². Вместе с тем совершенно не понятны сильно завышенные значения α_{23} , полученные по теории Марона,

уже учитывающей некоторую ориентацию молекул в смеси, и объяснения, данные Пакстоном относительно расхождения α_{23} , основанные на учете полидисперсности образцов, кажутся необидительными.

Из рассмотренных работ следует, что именно теория Флори — Хаггинса наиболее полно описывает поведение тройных систем, хотя наблюдаются некоторые отклонения, чаще всего касающиеся оценки параметра взаимодействия полимеров в растворе. В соответствии с теорией величина χ_{23} характеризует энергию контакта между сегментами полимеров 2 и 3 и является постоянной для данной пары полимеров, не зависящей от состава смеси и температуры. Эксперимент показывает, что параметр взаимодействия зависит от состава смеси³² и от общей концентрации полимеров в растворе²⁸. Также в соответствии с теорией принято считать, что χ_{23} не зависит от применяемого растворителя. В действительности же в ряде работ наблюдалось изменение его в зависимости от природы растворителя^{36, 53}.

В этой области безусловно назрела необходимость обобщающих работ, показывающих на обширном экспериментальном материале зависимость предела расслаивания, состава слоев после расслаивания и в конечном счете зависимость структуры смеси полимеров после удаления растворителя от параметра взаимодействия, рассчитанного любым доступным методом.

III. ОДНОФАЗНЫЕ РАСТВОРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Зародыши второй фазы возникают в любой системе задолго до того, как произойдет фазовый переход. Это соображение должно быть справедливо и в случае растворов смесей полимеров, где следует ожидать соответствующих изменений в надмолекулярной структуре раствора при концентрации ниже предела расслаивания.

Известно, что в растворе полимера при определенной концентрации возникают ассоциаты макромолекул (см. например^{24, 54}). В растворе смеси полимеров в принципе могут образовываться ассоциаты молекул полимера А наряду с ассоциатами молекул полимера Б, либо смешанные ассоциаты, каждый из которых построен из макромолекул А и Б. В первом случае логично предполагать увеличение размера ассоциатов с ростом концентрации, завершающееся образованием границы раздела между разнородными ассоциатами и выделением капелек новой фазы. Во

ТАБЛИЦА 1

Параметр взаимодействия полистирола с полибутадиеном

Расчет по теории	α_{23} , л ⁻¹	Ссылки на литературу
Флори — Хаггинса	0,1	32
Гильдебранда	0,15	32
Марона	28—29	31

втором случае увеличение размера ассоциатов, состоящих из разнородных макромолекул, вряд ли может привести к разделению раствора на две фазы, так как известно из опыта, что после расслаивания раствора каждая фаза содержит преимущественно один полимер, и поэтому в момент расслаивания должен был бы происходить распад ассоциатов разнородных молекул с последующим расслаиванием и образованием ассоциатов однородных молекул в каждой фазе. Второй вариант структурных превращений в момент расслаивания настолько не логичен, что образование ассоциатов разнородных макромолекул можно предполагать, по видимому, лишь в тех случаях, когда смеси полимеров вообще не расслаиваются (по крайней мере, в растворе).

Высказанные предположения о механизме структурообразования хотя и выглядят убедительно, но требуют экспериментальной проверки, изложению результатов которой и посвящен этот раздел.

Увеличивая концентрацию сильно разбавленного раствора полимера, можно достичь такого момента, когда изолированные клубки макромолекул придут во взаимное соприкосновение. Соприкосновение клубков наступает при некоторой критической концентрации (обозначим ее c_1), которая может быть отмечена по излому графиков кривых свойства — концентрация раствора полимера^{55, 56}, или в соответствии с представлениями Дебая c_1 определяется по величине $1/[\eta]$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость, имеющая размерность удельного объема, характеризующая плотность заполнения раствора сегментами макромолекул⁵⁷.

В растворах смесей полимеров критическая концентрация была экспериментально обнаружена в работах^{58–60}. Крегг и Байджлоу^{58, 59} определяли характеристическую вязкость полимера А $[\eta]_A$ и его характеристическую асимметрию $[z]_A$ из данных светорассеяния в растворителе, в качестве которого был взят раствор полимера В определенной концентрации c_B . На зависимостях $[\eta]_A — c_B$ и $[z]_A — c_B$ авторы при критической концентрации наблюдали прерывность свойств — пик или впадину. Кулезнев с сотр.⁶⁰, сравнивая интенсивность рассеяния R''_{90° смеси полистирола с полиизобутиленом в толуоле с рассеянием полистирола в чистом толуоле, установили, что до определенной концентрации c_1 полистирол в смеси рассеивает с той же интенсивностью, что и в чистом толуоле, затем его рассеяние в смеси резко возрастает. Такое сравнение оказалось возможным провести благодаря изорефрактивности полиизобутилена и толуола, вследствие чего полиизобутилен был оптически невидим в толуоле. Критическая концентрация c_1 легко определялась по излому линейной

зависимости $\frac{c}{R''_{90^\circ}} — c$. Значительное увеличение интенсивности рассеяния

полистирола в смеси при $c > c_1$ обусловлено, по нашему мнению, тем, что в присутствии другого полимера макромолекулы полистирола вынуждены ассоциировать в большей степени, чем в чистом растворителе (избыточная ассоциация).

Полученные результаты показывают, что в растворах смесей полимеров можно отметить, по крайней мере, две характерные концентрации, выделяющие концентрационные интервалы, отличающиеся по структуре. Первой и наименьшей концентрацией может являться c_1 , при которой макромолекулы полимеров приходят во взаимное соприкосновение, и вторая концентрация c_2 , называемая пределом расслаивания, когда раствор разделяется на два слоя. Область концентраций $c_1 — c_2$ дает растворы с определенной степенью ассоциации макромолекул, причем в точке c_1 ассоциация начинается, в точке c_2 размер ассоциатов достигает предела, когда появляется граница раздела фаз (рис. 3).

Рассмотрим изменения в структуре растворов смесей полимеров, происходящие в указанных интервалах концентраций.

В 1964 г. нами была опубликована работа⁶¹, в которой впервые предложен метод «полимерного» (изорефрактивного) растворителя для исследования структуры растворов смесей полимеров. Существо метода заключается в следующем.

Для исследования методом светорассеяния растворов смесей полимеров выбирается растворитель, в котором инкремент показателя преломления одного из полимеров равен нулю, и раствор этого полимера определенной концентрации используется в качестве «полимерного» растворителя, например, раствор ПИБ в толуоле. Это позволяет приготовить растворы смесей полимеров, например, ПС и ПИБ с различной концентрацией ПС при постоянной концентрации ПИБ. Такой раствор может оказаться концентрированным по отношению к смеси полимеров, но разбавленным по отношению к ПС, что дает возможность применить к раствору ПС теорию разбавленных растворов и обычные методы обработки экспериментальных данных. Методом Дебая или Зимма можно определить молекулярный вес ПС, размер его клубка и второй вириальный коэффициент в полимерном растворителе различной концентрации. Впоследствии этот принцип был применен рядом авторов при исследовании светорассеяния^{29, 62–65} и вязкости растворов смесей полимеров⁵³.

При применении полимерного растворителя очень малой концентрации Эскин⁶⁴ и Кун^{62, 63} наблюдали уменьшение полимерного клубка по сравнению с его размером в чистом растворителе, но Кун отметил, что в полимерном θ -растворителе клубок больше, чем в низкомолекулярном θ -растворителе. Неидентичность низкомолекулярного и полимерного θ -растворителей отмечал и Эскин⁶⁶. Клубок сокращался при увеличении концентрации полимерного растворителя, но, как уже отмечалось, концентрация оставалась небольшой. Подобные результаты получены при вискозиметрических измерениях⁵³, когда было установлено уменьшение $[\eta]$ с увеличением концентрации полимерного растворителя. Однако эти данные не согласуются с результатами Хида и Таннера⁶⁵, которые установили, что размер полимерного клубка не зависит от концентрации полимерного растворителя и объясняли это практически нулевым параметром взаимодействия полимеров. Постоянство размера клубка одного полимера в растворе другого сохраняется, как было показано нами⁶⁰, в определенных пределах концентрации полимерного растворителя, не превышающей концентрации, при которой начинается ассоциация. При более высоких его концентрациях наблюдается увеличение размеров клубка при постоянстве молекулярного веса. По нашему мнению, наблюдаемое явление объясняется тем, что при концентрации раствора меньше c_1 разнородные макромолекулы могут быть достаточно удалены друг от друга и не оказывать взаимного влияния в той мере, в какой это необходимо для увеличения степени ассоциации или изменения формы клубка. Если концентрация полимерного растворителя становится больше c_1 , молеку-

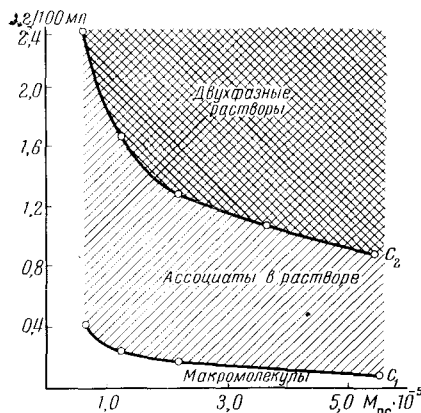


Рис. 3. Концентрационные пределы существования растворов смесей ПС и ПИБ (7:3) в трех структурных состояниях в зависимости от молекулярного веса ПС

лярные клубки разнородных макромолекул могут проникать друг в друга. Это вполне возможно, потому что раствор в этой области концентрации однофазен, и, следовательно, нет физической границы раздела между соприкасающимися клубками разнородных молекул или их ассоциатов. Таким образом, можно считать, что в однофазном растворе смеси полимеров внутри клубка одного полимера может создаться значительная концентрация сегментов другого полимера. Благодаря предпочтительности контактов однородных сегментов, взаимодействие разнородных сегментов будет равносильно отталкиванию. Вследствие наличия сегментов ПИБ как вне, так и внутри клубка ПС, последний может либо разворачиваться, либо сжиматься в зависимости от того, внутрь или вне клубка будет направлено результирующее действие. В нашем случае клубок ПС разворачивается, увеличивая размеры, и тем самым подготавливается ассоциация такой «развернутой» молекулы с себе подобными, что и происходит при большем содержании ПС в растворе. В других случаях, как уже отмечалось⁶²⁻⁶⁴, наблюдалось уменьшение полимерного клубка при увеличении концентрации «полимерного» растворителя.

Следует отметить, что явление частичного распрямления (развертывания) клубков по мере увеличения концентрации раствора характерно для любых индивидуальных растворов полимеров (см. например⁵⁷, стр. 102).

Если же раствор одного полимера разбавлять полимерным растворителем довольно высокой концентрации (общая концентрация раствора близка пределу расслаивания смеси), то, как показали Кун и Кантов^{62, 63}, раствор первого полимера не будет распадаться до индивидуальных клубков макромолекул, а в полимерном растворителе будут существовать агрегаты со степенью ассоциации ~ 55 .

Совершенно очевидно, что данные по изменению размеров клубка дают ограниченную информацию о возможных процессах ассоциации, ибо в основном все приведенные опыты были проведены при больших разбавлениях относительно полимера, ассоциация молекул которого исследовалась.

В уже цитированной работе 1964 г. из данных по светорассеянию полистирола в полимерном растворителе (раствор ПИБ) был определен второй вириальный коэффициент A_2 ПС. Оказалось, что с увеличением концентрации полиизобутилена, A_2 полистирола резко уменьшается, приближаясь к нулю⁶¹. В более поздней работе Куна²⁹ установлено, что величина A_2 может не только достигать нуля, но и принимать отрицательные значения. Причем, чем выше молекулярный вес полимера в полимерном растворителе, тем при меньших его концентрациях A_2 становится равным нулю.

Уменьшение A_2 свидетельствует об ухудшении растворителя. Можно сказать поэтому, что раствор одного полимера является термодинамически плохим растворителем для другого полимера. В плохих растворителях ассоциация полимеров велика, что иногда даже приводит к выделению полимера в виде отдельной фазы. Естественно предполагать, что макромолекулы одного полимера в присутствии другого будут стремиться к большей ассоциации.

Для исследования явлений ассоциации был применен метод светорассеяния⁶⁰. Известно, что светорассеяние низкомолекулярных жидкостей часто меняется с составом смеси неаддитивно. Показано (см. например,⁶⁷), что отклонение интенсивности светорассеяния в сторону больших значений по сравнению с аддитивными указывает на наличие ассоциации.

молекул, избыточной по сравнению с величиной, являющейся средней между степенью ассоциации молекул обеих жидкостей.

Система полимер — полимер — растворитель является более сложной, чем смесь двух жидкостей. Здесь было бы совершенно необоснованно применять принцип аддитивности и поэтому исследование проводили в системе ПС — ПИБ — толуол, где ПИБ и толуол имели практически одинаковые показатели преломления, и поэтому рассеивал в смеси в основном ПС, и его рассеяние R_{90}'' в смеси сравнивали с рассеянием в толуоле. Зависимости R_{90}'' — состав полимеров в смеси (рис. 4) при постоянных концентрациях раствора, лежащих в интервале c_1 — c_2 , выражаются

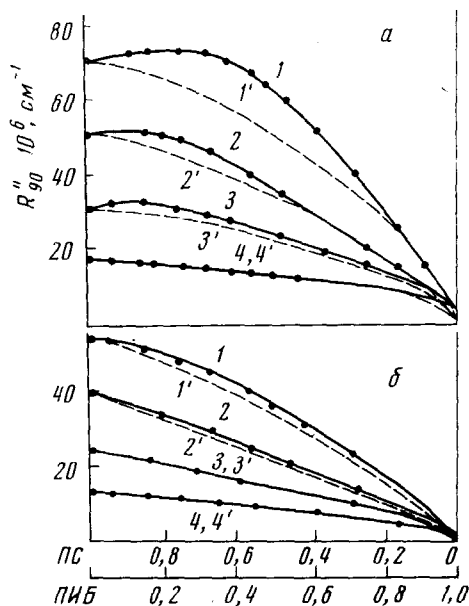


Рис. 4

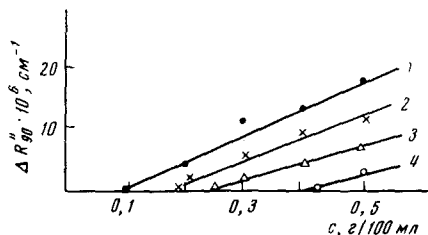


Рис. 5

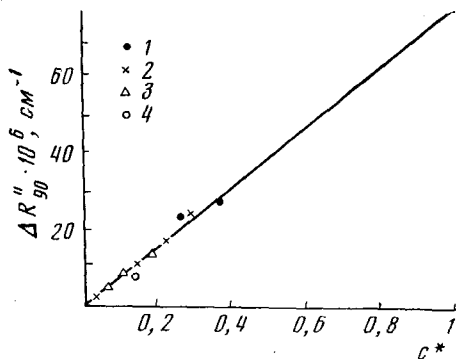


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость R_{90}'' — соотношение полимеров для смесей ПС различных молекулярных весов с ПИБ при постоянной концентрации толуольных растворов 0,5 (а) и 0,2 (б) г/100 мл. Молекулярные веса ПС: 1 и 1' — $5,5 \cdot 10^5$, 2 и 2' — $2,2 \cdot 10^5$, 3 и 3' — $1,2 \cdot 10^5$, 4 и 4' — $0,65 \cdot 10^5$. Сплошные кривые — растворы смесей, пунктир — растворы ПС

Рис. 5. Концентрационная зависимость избыточного рассеяния $\Delta R_{90}''$ ПС в смеси с ПИБ (7:3) по сравнению с индивидуальным раствором ПС в толуоле. Молекулярные веса ПС: 1 — $5,5 \cdot 10^5$, 2 — $2,2 \cdot 10^5$, 3 — $1,2 \cdot 10^5$, 4 — $0,65 \cdot 10^5$

Рис. 6. Зависимость избыточного рассеяния $\Delta R_{90}''$ полистирола в смеси с полиизобутиленом от приведенной концентрации $c^* = \frac{c-c_1}{c_2-c_1}$. Молекулярные веса ПС: 1 — $5,5 \cdot 10^5$, 2 — $2,2 \cdot 10^5$, 3 — $1,2 \cdot 10^5$, и 4 — $0,65 \cdot 10^5$

кривыми с максимумом. Увеличение рассеяния ПС в смеси по сравнению с его рассеянием в толуоле зависит от соотношения в ней полимеров, молекулярного веса и концентрации раствора. Величина избыточного рассеяния $\Delta R_{90}''$, полученная вычитанием из интенсивности рассеяния смеси интенсивности рассеяния ПС в толуоле, линейно растет с увеличением концентрации раствора (рис. 5), который расслаивается при концентрации c_2 .

Приведенный материал показывает, что в растворе смеси полимеров ассоциация однородных молекул начинается при концентрации, равной

c_1 , и ассоциаты достигают предельного размера и плотности в точке c_2 , когда система разделяется на две фазы. При концентрации c_2 плотность ассоциатов молекул полимера А и полимера Б такова, что они приобретают свойства, присущие частицам новой фазы — в частности, при этой концентрации возникает физическая граница раздела. Можно предположить, что для полимера данной химической природы существует некоторая критическая степень ассоциации, при которой возникает граница раздела, и степень эта не зависит от молекулярного веса полимера. Для проверки этого предположения в работе⁶⁰ была определена величина избыточного рассеяния $\Delta R_{90}''$ ПС различных молекулярных весов в смесях с одним и тем же соотношением полимеров (рис. 5).

Избыточное светорассеяние можно считать одинаковым в растворах смесей ПС и ПИБ независимо от молекулярного веса ПС в том случае, если растворы находятся в соответственном состоянии, то есть их концентрации в равной мере удалены от c_1 и c_2 . Мерой соответственного состояния считали безразмерный параметр — приведенную концентрацию

$$c^* = \frac{c - c_1}{c_2 - c_1}, \text{ где } c — \text{концентрация раствора смеси полимеров в обычных}$$

весовых единицах. Опыт показал, что для всех растворов смеси ПС и ПИБ в толуоле, независимо от молекулярного веса ПС, зависимость $\Delta R_{90}''$ от c^* описывается единой линейной зависимостью (рис. 6). $\Delta R_{90}''$ в предкритической области одинаково для всех фракций ПС независимо от его молекулярного веса.

Вряд ли есть достаточно оснований утверждать, что смеси различных пар полимеров будут описываться той же общей прямой в координатах $\Delta R_{90}'' - c^*$, так как фазовая граница возникает, видимо, при разной плотности ассоциатов для разных полимеров. Очевидно, при этом в любом случае сопоставление способности полимеров к ассоциации в смеси следует оценивать при равных значениях c^* , для расчета которой нужно знать c_1 и c_2 .

Таким образом, раствор смеси двух полимеров имеет довольно специфическую «ячеистую» структуру. В отдельных микрообъемах сконцентрированы сегменты полимера А, в других — сегменты полимера Б; промежутки заполнены смесью сегментов А и Б при отсутствии физической границы раздела фаз. Данные по светорассеянию показывают, что микрообъемы, содержащие однородные сегменты (ассоциаты), уплотнены по сравнению с соответствующими гомофазными флуктуациями в индивидуальных растворах полимеров А и Б при одинаковых весовых концентрациях. Микрообъемы, содержащие смесь сегментов, наоборот, должны быть разрыхлены, ибо интенсивность взаимодействия сегментов А—А и Б—Б больше, чем А—Б в системе из несовместимых полимеров.

Такая структура раствора накладывает отпечаток на его свойства, а также позволяет объяснить некоторые закономерности свойств смесей полимеров в блоке. Ниже приводятся примеры.

Наличие микрообластей с разрыхленной структурой приводит к значительному увеличению растворимости третьего полимера в растворе бинарной смеси полимеров. Если приготовить растворы смеси ПИБ, полибутадиена (ПБ) и ПС в хлороформе с общей концентрацией 4,0 г/100 мл и с разным соотношением полимеров, то область соотношений, в которой смесь прозрачна, определит область взаимной растворимости полимеров. Оказывается, при указанной общей концентрации полимеров в растворе растворимость ПИБ в ПБ и в ПС составляет ~1,4%, а растворимость ПИБ в смеси ПБ : ПС = 3 : 1 равна 13%. На рис. 7 в качестве примера

приведена диаграмма растворимости в системе полиизопрен (ПИ) — ПИБ — ПС, где отмеченная закономерность видна еще отчетливее.

Увеличение упорядоченности расположения сегментов в фазе каждого полимера в том случае, когда полимеры смешивались в расплаве, видно на примере смеси ПЭ и ПП⁶⁹. Оказалось, что интервал температур между температурой плавления и температурой кристаллизации в фазе каждого полимера в смеси меньше, чем в индивидуальных полимерах. То обстоятельство, что кристаллизация расплава каждого полимера в смеси происходит при более высоких температурах, указывает на большую упорядоченность расплава смеси полимеров.

Развитие исследований в области растворов смесей полимеров складывалось таким образом, что они прежде всего изучались методами физико-химического анализа. В числе свойств, для которых изучалась их зависимость от состава, оказалась прежде всего вязкость. Такой подход оказался не совсем плодотворным, ибо кривую зависимости вязкость — состав необходимо сравнивать с другой кривой, которая получена расчетом (или экспериментально) для тех же компонентов в случае, если они образуют идеальную смесь. В этом случае можно наблюдать отклонения экспериментальной кривой от теоретической (идеальная смесь), и по величине и характеру отклонения судить о взаимодействии компонентов. Известно, насколько плодотворно такой подход осуществляется для исследования упругости пар над смесями низкомолекулярных жидкостей. В применении к смесям полимеров в растворе дело обстоит сложнее, так как теоретическая кривая зависимости свойство — состав может быть в ряде случаев построена лишь для очень разбавленных растворов. Длительное время экспериментальные кривые зависимостей свойство — состав сравнивали с прямыми, соединяющими характеристики свойств индивидуальных компонентов, что нельзя считать обоснованным, так как большинство свойств, особенно механических, даже в идеальных смесях не описывается указанными прямыми⁷⁰. Очень важно здесь обращать внимание и на то, в каких единицах выражается состав смеси или какой величиной измеряется данное свойство.

Действительно, еще Аррениус предложил для вязкости бинарных жидких смесей эмпирическую формулу⁷¹:

$$\ln \eta = N_1 \ln \eta_1 + N_2 \ln \eta_2 \quad (14)$$

где N_1 и N_2 — молярные доли компонентов, а η_1 и η_2 — соответствующие значения вязкости.

Эта формула хотя и является достаточно приближенной, тем не менее показывает, что вязкость изменяется с составом не аддитивно, а уравнением прямой описывается зависимость логарифма вязкости от состава смеси. Эта формула совпадает с экспериментом для смеси полимеров в растворе лишь в области малых концентраций⁷².

Иногда для расчета зависимости того или иного свойства от состава смеси полезно основываться на зависимости этого свойства от молекулярного веса, имея в виду, что молекулярный вес смеси есть среднее из молекулярных весов компонентов. Так, в работе⁷³ рассчитана зависи-

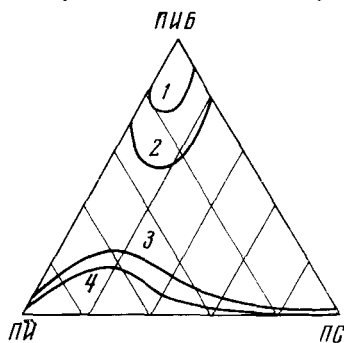


Рис. 7. Диаграмма взаимной растворимости при 25° растворов ПИБ, ПИ и ПС в хлороформе. Общая концентрация полимеров в растворе 2,25 г/100 мл (2, 3) и 2,5 г/100 мл (1, 4)⁶⁸

мость удельной вязкости раствора от соотношения полимеров, показавшая, что смеси растворов фракций ПЭ не являются «идеальной» смесью даже в области малых концентраций.

Характеристическая вязкость растворов смесей полимеров описывается простой формулой, предложенной рядом авторов ⁷⁴⁻⁷⁸

$$[\eta]_{\text{см.}} = x[\eta]_1 + (1 - x)[\eta]_2 \quad (15)$$

где x — объемная ⁷⁴⁻⁷⁶ или весовая ^{77, 78} доля компонента 1.

Что касается растворов смесей полимеров конечных концентраций, при которых разнородные макромолекулы вступают во взаимодействие, то их специфику взаимодействия можно было бы оценить, зная идеальное поведение смеси. Так, было сделано несколько попыток описать теоретическую удельную вязкость раствора смеси $\eta_{\text{уд. см.}}$ ^{73, 79-81}. Кригбаум и Уолл ⁷⁹ предложили формулу:

$$\eta_{\text{уд. см.}} = [\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2 + b_{11} c_1^2 + 2 \sqrt{b_{11} b_{22}} c_1 c_2 + b_{22} c_2^2 \quad (16)$$

$$b_{12} = \sqrt{b_{11} b_{22}} \quad (17)$$

где b_{11} и b_{22} — параметры взаимодействия между однородными макромолекулами, b_{12} — параметр взаимодействия между разнородными макромолекулами.

Аналогичное уравнение для $\eta_{\text{уд. см.}}$, отличающееся от уравнения Кригбаума и Уолла лишь способом выражения параметра взаимодействия b_{12} , предложили Кэтсиф и Хьюэт ⁸⁰:

$$\eta_{\text{уд. см.}} = [\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2 + b_{11} c_1^2 + (b_{11} + b_{22}) c_1 c_2 + b_{22} c_2^2 \quad (18)$$

$$\text{где} \quad b_{12} = \frac{b_{11} + b_{22}}{2} \quad (19)$$

Крегг и Байджлоу ⁸¹ получили теоретическое выражение константы Хаггинса k' для бинарной смеси полимеров в растворе и теоретическое значение для вязкости смеси.

$$\frac{\eta_{\text{уд. см.}}}{c} = \frac{[\eta]_1 c_1 + [\eta]_2 c_2 + k'_1 [\eta]_1^2 c_1^2 + k'_2 [\eta]_2^2 c_2^2 + 2 \sqrt{k'_1 k'_2} [\eta]_1 [\eta]_2 c_1 c_2}{c_1 + c_2} \quad (20)$$

Если принять параметр взаимодействия $b = k'[\eta]^2$, то найденная зависимость оказывается аналогичной уравнению Кригбаума и Уолла.

Авторы ^{79, 80} предлагают различие между экспериментальным и теоретическим значением параметра $\Delta b_{12} = b_{12\text{эксп.}} - b_{12\text{теор.}}$ принять за меру сродства полимеров в растворе.

Райт и Вильямсон ⁸², сравнив оба метода расчета b_{12} , считают, что подстановка в соответствующие уравнения среднеарифметического значения b_{12} дает гораздо лучшее совпадение теории с экспериментом.

В недавних работах ^{41, 83} параметр Δb_{12} использовался для оценки совместимости полимеров в растворе. Авторы ⁴¹ нашли, что совместимость, оцениваемая по величине отклонения Δb_{12} , совпадает с оценкой, проведенной по расслаиванию. В другой работе ⁸³ показано, что с помощью параметра Δb_{12} может быть установлена область совместимости полимеров, однако авторы считают возможности метода ограниченными.

В настоящее время еще нет возможности рассчитать зависимость вязкости (или связанной с ней величины) от состава в области достаточно больших концентраций смеси.

В ряде случаев определенную информацию о структуре смеси полимеров в растворе и об интенсивности их взаимодействия можно получить

с помощью анализа самого графика кривой «вязкость — состав», не прибегая к ее сравнению с графиком кривой для идеальной смеси^{84, 85}.

В заключение заметим, что при построении графика кривой свойство — состав следует учитывать то обстоятельство, что эффективный объем макромолекул полимера в растворителе и в смеси растворов различается. Обычно при сливании растворов полимеров в общем растворителе увеличивается объем клубка того полимера, который имеет большее сродство к растворителю; при этом очевидно, что истинная объемная доля этого полимера в смеси станет больше, чем рассчитанная из соотношения исходных объемов равноконцентрированных растворов. Учет реального соотношения объемов полимеров в растворе их смеси проведен недавно⁸⁶.

IV. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРЕДЕЛ РАССЛАИВАНИЯ

Чем выше концентрация раствора смеси полимеров, при достижении которой он расслаивается, тем шире область существования однофазных термодинамически устойчивых систем. Если смесь полимеров в отсутствие растворителя устойчива неограниченное время и расслаивание в ней не происходит вследствие высокой вязкости компонентов, то вязкость растворов обычно достаточно низка, чтобы расслаивание произошло достаточно быстро и легко могло быть отмечено. Поэтому изучение зависимости предела расслаивания от различных внешних и внутренних факторов является одним из косвенных путей оценки влияния тех же факторов на совместимость полимеров в блоке (в отсутствие растворителя), где такая оценка сильно затруднена. Подобного рода исследование имеет и самостоятельное научное значение в связи с применением смесей полимеров в виде общего раствора⁸⁷ для последующей переработки. Следующие факторы в принципе могут влиять на предел расслаивания раствора смеси полимеров: а) природа и структура макромолекул; б) соотношение полимеров в смеси; в) молекулярные веса полимеров и молекулярновесовое распределение; г) тип растворителя; д) температура; е) напряжение сдвига; ж) добавки.

Из них рассмотрим следующие:

а. *Природа и структура макромолекул.* Пара полимеров в растворе может считаться совместимой или не совместимой в зависимости от концентрации раствора. Чем выше предел расслаивания, тем больше, как показывает опыт, сродство полимеров друг к другу, и тем больше, как принято считать, совместимость полимеров. Однако характеристика взаимной растворимости (совместимости) полимеров по величине предела расслаивания их смеси в растворе является лишь сугубо качественной. Ни в одной работе не было проведено сопоставление предела расслаивания или его изменения с величиной истинной растворимости полимеров в отсутствие растворителя.

Анализ литературных данных^{45, 88, 89} показывает, что чаще всего к смещению растворов полимеров прибегают для установления самого факта совместимости или несовместимости полимеров, не связывая при этом величину предела расслаивания с их природой и структурой. Опыт показывает, что несовместимыми могут быть полимеры, казалось бы, близкие по полярности, будь то смесь двух полярных или двух неполярных полимеров, так и сильно различающиеся по полярности — комбинации полярного с неполярным^{88, 89}. Более того, установлено, что несовместимы полимеры одинаковой химической природы, различающиеся стереохимией звеньев макромолекул (положением заместителей^{11, 13}), или

разветвленностью цепей^{10, 90}. Так, Керн¹³ установил несовместимость орто-, пара- и мета-полиметилстиролов. В работе Рылова и Карпова¹² обнаружена взаимная нерастворимость натурального каучука и гуттаперчи, являющихся *цис*- и *транс*-изомерами. Были попытки установить связь между пределом расслаивания и структурой полимеров. К сожалению, попытка Добри и Бойер-Кавеноки⁴⁵ не увенчалась успехом — определенной закономерности установить не удалось.

Чтобы выявить влияние именно структуры полимеров, нужно сохранить постоянными все факторы, влияющие на предел расслаивания, и менять лишь структуру цепей макромолекул. Это чрезвычайно сложная задача, так как особенно трудно подобрать полимеры одинаковых молекулярных весов. Такую задачу поставил перед собой Фукс¹¹, изучавший влияние структуры полиметакрилатов и полиакрилатов на предел расслаивания. Он определял предел расслаивания в бензоле растворов смесей полиакрилатов (метил-, этил- и *n*-бутил) друг с другом, смесей полиметакрилатов с различной длиной эфирной боковой цепи (метил-, этил-, *i*- и *n*-бутил-, гексил-), а также смесей полиакрилатов с полиметакрилатами и сопоставлял полученные пределы расслаивания с различием в числе углеродных атомов в мономерных звеньях смешиваемых полимеров. К сожалению, не всегда молекулярные веса были одинаковыми и даже близкими, но тем не менее общую тенденцию установить удалось. Разница в один углеродный атом, будь то в основной или боковой цепи, достаточна, чтобы полимеры стали несовместимыми. Так, расслаивались в растворе полиметилакрилат с полиэтилакрилатом и полиметилметакрилатом. Более того, расслаивались растворы смесей поли-*i*-бутилметакрилата с поли-*n*-бутилметакрилатом. При увеличении разности в числе углеродных атомов мономерных звеньев смешиваемых полимеров предел расслаивания уменьшался. К сожалению, найденные закономерности не были проверены на бинарных смесях двух полимеров в отсутствие растворителя.

Влияние разветвленности макромолекул на предел расслаивания изучалось в работе⁹⁰.

б. *Соотношение полимеров в смеси.* Из теоретически рассчитанной бинодали, отделяющей однофазную область от двухфазной, представленной на рис. 2, видно, что при увеличении содержания одного из компонентов предел расслаивания увеличивается. Это справедливо и для случая несимметричных диаграмм. Как правило, области с малым содержанием одного из полимерных компонентов исследованы мало. Более того, не раз отмечалось^{70, 85, 91}, что при наличии в смеси 10% одного из полимеров расслаивания не происходит. Этот вывод, по-видимому, обусловлен методикой, с помощью которой изучали расслаивание растворов: всегда смешивали в различных соотношениях растворы одинаковой концентрации, заведомо большей предела расслаивания при соотношении 1:1. Но эта концентрация могла быть недостаточной для расслаивания смеси при небольшом содержании в ней одного из полимеров.

Правильный выбор методики позволил нам наблюдать расслаивание смеси ПС с ПИБ, в которой содержалось лишь 0,4% ПС⁹². Совершенно очевидно, что совместимость раствора одного полимера с раствором другого зависит от общей концентрации полимеров и уменьшается с ростом общей концентрации взятых растворов.

в. *Молекулярные веса полимеров.* Еще Добри и Бойер-Кавеноки⁴⁵ качественно установили, что чем выше молекулярный вес, тем при меньших концентрациях расслаиваются растворы. Теория также предсказывает уменьшение взаимной растворимости при увеличении молекулярного веса полимеров.

Влияние молекулярного веса на предел расслаивания не раз проверялось экспериментально, и, как правило, завершалось установлением эмпирических зависимостей, не связанных с теорией. Берек с сотр.⁹³ нашли, а позднее в работе⁹⁴ подтвердилась следующая зависимость критической концентрации расслаивания (c_c) от молекулярных весов смешиваемых полимеров:

$$c_c = A(\bar{M}^+)^{-2/3} + c_\infty \quad (22)$$

где $\bar{M}^+ = (M_i M_j)^{0.5}$ — среднегеометрический молекулярный вес; M_i и M_j — молекулярные веса полимеров i и j ; A и c_∞ — константы для данной пары полимеров.

Это уравнение практически справедливо как для моно-, так и для относительно полидисперсных полимеров. Авторы отмечают, что только в том случае, когда исследуется комбинация полимеров, молекулярные веса которых очень сильно различаются и для которых не выполняются условия $\chi_{12} - \chi_{13} < 1$ и $x_2^{0.5} < x_3 < x_2^2$ значения c_c не ложатся на прямую зависимости $c_c - (\bar{M}^+)^{-2/3}$.

Найденное Берекком уравнение подобно уравнению, предложенному Куном с сотр.⁹⁵ По данным²⁹, для системы полистирол — полиметилметакрилат — бензол зависимость c_c от молекулярного веса полистирола описывается уравнением:

$$1/[\eta]_{nc} = a_1 \ln(c v_{cp.}) + f(\bar{M}_{w_{nc}}) \quad (23)$$

где $v_{cp.}$ — средний удельный объем полимера, a_1 и f — константы. Аналогичное уравнение можно записать для зависимости c_c от молекулярного веса полиметилметакрилата.

Влияние молекулярного веса на предел расслаивания в различных растворителях изучал Фукс⁹⁶. Исходя из предположения, что предел расслаивания должен зависеть от молекулярного веса и типа растворителя, он предложил следующую эмпирическую зависимость:

$$\left(\frac{\eta_2}{P_2} + \frac{\eta_3}{P_3} \right) b = k c_2 \quad (24)$$

где η_2 и η_3 — удельные вязкости растворов полимеров при $c=1$ г/100 мл, P_2 и P_3 — степени полимеризации полимеров, b и k — константы. Справедливость этой зависимости была подтверждена на нескольких парах полимеров.

Из анализа рассмотренных работ следует вывод: с уменьшением молекулярного веса полимеров (в исследованной области молекулярных весов) предел расслаивания всегда увеличивался, то есть область концентраций, в которой раствор однофазен, возрастала.

г. *Тип растворителя.* Теория приписывает растворителю роль простого разбавителя, лишь сдвигающего предел расслаивания. Рассмотрим экспериментальный материал, посвященный исследованию в этой области.

Как уже отмечалось в разделе термодинамики, крайне неудачен выбор растворителей в работе Бристоу⁴⁷, один из которых был хорошим для обоих полимеров, а другой, по нашему мнению, плохим опять же для обоих полимеров, — автор не разъяснил влияние качества растворителя на симметрию фазовых диаграмм. Это произошло потому, что не была проведена оценка качества растворителя, а автор исходил просто из подобия структур растворителя и полимеров. В настоящее время нет определенного критерия качества растворителя, хотя определенная связь

между некоторыми свойствами раствора и качеством растворителя установлена в работах Шульца⁹⁷ и Тагер^{98, 99}.

Отсутствие точного критерия при оценке сродства растворителя к полимеру привело к тому, что при исследовании влияния типа растворителя на совместимость каждый автор применял свой критерий оценки качества растворителя.

Керн³⁶ о качестве растворителя судил по величине параметра растворимости δ . Он сравнивал параметры растворимости различных растворителей с параметрами растворимости смешиваемых полимеров, наблюдая наибольшую совместимость полимеров в растворителях, δ которых были близки к δ полимеров.

Фукс⁹⁶, исследовавший совместимость полистирола с поливинилацетатом в 18 растворителях, при выборе растворителя руководствовался его сольватирующей способностью, оцениваемой им по величине η растворов при концентрации 1 г/100 мл, что вносит некоторый произвол, так как надежнее было проводить сопоставление по величине $[\eta]$. Фукс определил эмпирическую зависимость в виде уравнения (24), из которого следует, что чем хуже растворитель (меньше вязкость), тем при более низкой концентрации растворы расслаиваются. Этот вывод был подтвержден²⁷ на смесях, состав которых менялся в широких пределах. Качество растворителя по отношению к полимерам в этой работе оценивалось по величине $[\eta]$.

Тот факт, что расслаивание смеси полимеров в растворе наступает при тем меньших концентрациях, чем хуже растворитель, может быть объяснен следующим образом. В плохих растворителях взаимодействие полимер — растворитель мало, и поэтому увеличивается взаимодействие полимер — полимер. В системе растворитель 1 — полимер 2 — полимер 3 при ухудшении качества растворителя увеличивается размер ассоциатов полимер 2 — полимер 2 и полимер 3 — полимер 3. Для наступления фазового расслоения размер ассоциатов должен, по-видимому, достичь определенной критической величины. Такой критический размер ассоциатов в плохих растворителях достигается при меньшей концентрации из-за большей склонности полимеров к ассоциации в плохих растворителях.

Южлен с соавторами⁵³ предлагает сродство растворителя к полимеру оценивать по величине константы α в уравнении Куна — Марка — Хауvinка: $[\eta] = kM^\alpha$, которая характеризует форму полимерного клубка, меняющуюся при разбухании. Для растворителей, в число которых не входил тот, который является плохим для обоих полимеров, найдено, что предел расслаивания увеличивается с уменьшением разности констант для смешиваемых полимеров. Это противоречит данным работ^{27, 96}, в которых установлено, что с ухудшением качества растворителя совместимость полимеров в растворе уменьшается. Случаю плохого растворителя для обоих полимеров должна соответствовать малая разность ($\alpha_2 - \alpha_3$) и малая концентрация расслаивания. По-видимому, уравнение Южлена справедливо лишь для систем, в которых растворитель является хорошим по отношению к одному или обоим полимерам.

В заключение заметим, что иногда подбором растворителя удается получить однородные пленки из смеси несовместимых полимеров. Так Тис с сотр.^{100, 101} обнаружил, что из раствора в толуоле получаются прозрачные, а из раствора в хлороформе — мутные пленки из смеси полистирола с поливинилметилловым эфиром. Данные по температурной зависимости тангенса угла механических потерь указывают на некоторую микрогетерогенность прозрачных пленок (один промежуточный пик потерь), однако, судя по полученным данным, сильное влияние природы растворителя на структуру пленки не вызывает сомнений.

д. *Температура*. Анализируя литературные данные по влиянию температуры на фазовое расслаивание, можно заключить, что по этому вопросу нет единого мнения.

Ряд авторов утверждают, что температура практически не влияет^{62, 63} или влияет очень незначительно^{28, 45} на предел расслаивания растворов. Теоретический расчет термодинамических функций при смешении полимеров, проведенный Флори²², также показал их независимость от температуры.

В других работах^{36, 100} отмечена значительная роль температуры, влияющей на гибкость молекул полимеров и на их сольватацию растворителем. Так, Керн³⁶ установил, что смесь ПС с ПММА в *о*-ксилоле, расслаивающаяся при 25°, становилась однофазной при 85°. В то же время в метоксибензоле эта смесь была гомогенной при 25° и разделялась при 85°. Подобное явление наблюдала Пурсел¹⁰⁰ на смеси хлоркаучука с сополимером полиэтиленвинилацетата: смесь, совместимая при 25°, расслаивалась при повышении температуры.

Имеющиеся экспериментальные результаты показывают, что в растворах смеси полимеров, так же как и в растворах индивидуальных полимеров, могут существовать как нижние, так и верхние температуры смешения. Чем дальше находится раствор от обеих критических температур, тем менее заметно влияние температуры на его фазовое состояние. По-видимому, в случае растворов смесей полимеров системы с нижней критической температурой не являются редкостью. Желательность дальнейшего экспериментального исследования в этой области совершенно очевидна.

е. *Напряжение сдвига*. При изучении растворов смесей полимеров экспериментаторы замечали, что величина предела расслаивания зависит от скорости перемешивания раствора. Подробно влияние скорости сдвига на фазовый состав смеси полимеров в растворе изучалось в работах^{86, 102–104}.

Зильберберг и Кун¹⁶² показали, что если систему полистирол — этилцеллюлоза — бензол подвергнуть сдвигу, то при определенной скорости сдвига можно добиться растворимости фаз, что аналогично 1,15-кратному разбавлению. Изменения, наблюдаемые под воздействием сдвигающего усилия, полностью обратимы в отличие от изменений, происходящих при разбавлении. Система опять расслаивается, как только прекращается перемешивание. Авторы установили, что в поле механических напряжений сдвига происходит деформация капель эмульсии и их разрушение. Уменьшение размера капель связано с накоплением свободной энергии в системе. Свободная энергия стремится уменьшиться, что сопровождается обратным явлением — слиянием и укрупнением капель. Гомогенизация зависит от соотношения скоростей двух процессов: разрушения капель и их коалесценции.

Более подробное исследование влияния сдвиговых деформаций на предел расслаивания смеси полимеров в растворе проведено в работах^{86, 103}. Оказалось, что с увеличением напряжения сдвига предел расслаивания увеличивается, однако это увеличение идет лишь до некоторого предела, после чего предел расслаивания перестает зависеть от напряжения сдвига. Так, в системе полистирол — полиизопрен — декалин при 20° значение c_2 растет с 10,5 до 12,5% при увеличении напряжения сдвига от $\lg \tau = 1,2$ до $\lg \tau = 2,9$ *дин/см²*, после чего c_2 становится независимой от напряжения сдвига.

В принципе любую пару полимеров при сдвиге можно совместить, то есть превратить в однофазную систему, если удастся разрушить надмолекулярные образования в обоих полимерах. Однако в указанных усло-

виях сдвига растворов полистирола и полиизопрена вязкость даже не достигала вязкости в условиях предельно разрушенной структуры, что косвенно свидетельствовало о наличии в системе ассоциатов макромолекул каждого полимера. Учитывая это обстоятельство, было предложено следующее объяснение.

В предыдущих разделах обзора указывалось, что макромолекулы полимеров несовместимы, а их сегменты могут быть совместимыми, благодаря чему на границе раздела полимерных фаз имеется промежуточный слой. Этот слой достаточно велик в отсутствие растворителя¹⁰⁵ и, очевидно, увеличивается при добавлении растворителя. Дробление капелек двухфазной системы при сдвиге приводит к тому, что даже при наличии сравнительно крупных капель (по данным Куна¹⁰² — микроны или доли микрона) их радиус становится близким к толщине переходного слоя. Система при этом становится однофазной при сохранении ассоциатов однородных макромолекул.

Указанные результаты надо учитывать при определении критических температур и концентраций. Перемешивание раствора может привести к изменению значений критических параметров, особенно в системах с большой вязкостью.

ж. Добавки. В ряде работ^{84, 91, 106–108} отмечено, что путем введения низкомолекулярных добавок в смеси растворов полимеров можно повлиять на их совместимость. По механизму действия добавок единого мнения нет. Воюцкий с сотр.⁸⁴ связывал действие полярных добавок — спирта и ацетона — на смесь растворов поливинилхлорида и бутадиевстирольного сополимера с блокированием низкомолекулярными добавками полярных групп полимеров. Но объяснение Воюцкого не подходило к наблюдавшемуся эффекту влияния метанола и ацетона на смесь неполярных полимеров⁹¹. Липатов¹⁰⁶ объяснял устранение расслаивания растворов полистирола и поливинилацетата при введении в них ацетона агрегированием молекул и изменением их формы. Однако Хуньяр и Вейснер¹⁰⁷, исследовавшие влияние ряда низкомолекулярных веществ на систему поливинилхлорид — нитроцеллюлоза — ацетон, отметили, что расслаивание задерживали вещества, у которых поверхностное натяжение было выше, чем поверхностное натяжение ацетона, или если их раствор в ацетоне обладал большим поверхностным натяжением, чем сам ацетон. Количественной зависимости между концентрацией добавки, устраняющей фазовое расслаивание, и ее поверхностным натяжением установлено не было.

Кулезнев и Игошева¹⁰⁸, исследовав влияние добавок, представляющих различные классы химических соединений (изучено действие 23 веществ), на смесь полистирол — полиметилметакрилат — бензол установили, что расслаивание 9%-ных растворов полностью устраняется при введении диметиланилина, гептилового и амилового спиртов. Было показано, что отсутствует непосредственная связь между эффектом действия добавки и ее поверхностным натяжением, дипольным моментом, диэлектрической постоянной или теплотой испарения.

В связи с действием добавки на фазовый состав смеси полимеров в растворе следует сделать заключение по поводу действия сополимеров и блоксополимеров на расслаивание смеси соответствующих гомополимеров (см. например^{109, 110}).

Нет данных, показывающих, что статистические сополимеры или блоксополимеры увеличивают предел расслаивания смеси гомополимеров в растворе. Блоксополимеры являются стабилизаторами возникающей эмульсии типа «раствор полимера А — раствор полимера Б». Размер блоков регулирует размер капель эмульсии^{109, 110}. Молау считает,

что блоксополимер играет роль эмульгатора, создавая защитный слой, препятствующий слипанию капель эмульсии. По нашему мнению, такое объяснение вряд ли удовлетворительно. Вероятнее всего разнородные блоки блоксополимера образуют в растворе своеобразные домены, или, по аналогии с мылами, мицеллы, в которых происходит солюбилизация соответствующих гомополимеров так, как это наблюдается при солюбилизации углеводов в растворах поверхностно-активных веществ. Благодаря химической связанности блоков в блоксополимере и очевидной невозможности разделения всего количества блоксополимера на две макрофазы, эмульсия остается устойчивой. По нашему мнению ошибочно также думать, что эффективность блоксополимера сводится к снижению поверхностного натяжения на поверхности капель растворов гомополимеров: межфазное натяжение здесь само по себе ничтожно мало^{111, 112}.

V. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ОДНОФАЗНОГО РАСТВОРА В ДВУХФАЗНЫЙ

Переход от однофазной системы к двухфазной всегда являлся одним из центральных вопросов коллоидной химии. В случае растворов смесей полимеров исследование такого перехода удобно проводить потому, что переход раствора смеси полимеров от однофазного состояния к двухфазному происходит путем увеличения концентрации раствора, и при достижении определенной концентрации c_2 система расслаивается на два слоя, из которых верхний слой — раствор менее плотного полимера, а нижний — раствор более плотного. Переход этот происходит здесь без изменения химического состава системы, в частности без добавления поверхностно-активных веществ.

Имеющиеся в настоящее время данные по исследованию свойств раствора смеси полимеров в области расслаивания весьма ограничены. По существу, это лишь работы по исследованию вязкости и светорассеяния^{72, 103, 104, 113}.

Обычно вблизи точки расслаивания резко возрастает оптическая плотность системы, достигающая максимума в момент расслаивания. После расслаивания светорассеяние заметно уменьшается благодаря росту размера рассеивающих частиц и немонотонности изменения светорассеяния с изменением размера частиц.

Раньше, чем наступает расслаивание, наблюдается максимум на кривой зависимости вязкости от концентрации. На рис. 8 соответствующие зависимости показаны¹⁰⁴ при разных напряжениях сдвига. Минимум вязкости соответствует переходу системы в двухфазную. Видно, что с увеличением напряжения сдвига минимум сглаживается, и при больших напряжениях сдвига вязкость монотонно растет с концентрацией: переход системы из однофазной в двухфазную совершается постепенно в широком интервале концентраций.

Нам представляется обоснованным следующее объяснение наблюдаемым явлениям. При переходе из состояния истинного раствора в состояние быстро расслаивающейся двухфазной системы смесь полимеров может проходить область не вполне устойчивого метастабильного состояния⁵⁷. Область метастабильных состояний в полимерах может быть, по-видимому, достаточно велика, особенно если учитывать их широкое распределение по молекулярным весам. Структура полимера или его раствора в критической области пока окончательно не выяснена, и здесь можно высказать лишь некоторые предположения. Вполне возможно, что в этой области происходит такое сжатие макромолекулярных клубков или

упорядочение надмолекулярных структур, которое может обеспечить значительное снижение вязкости. На возможность такой перестройки указывает и работа Эскина¹¹⁴, рассчитавшего, что в критической точке размеры макромолекулярных клубков полимера в 1,5—7 раз меньше, чем в θ -точке.

Таким образом, наиболее вероятной причиной снижения вязкости раствора смеси полимеров в области расслаивания является, по-видимому, переход системы в особое критическое метастабильное состояние¹¹⁵. Естественно, что с ростом изменения напряжения сдвига флуктуационные образования разрушаются, и расслаивание раствора на фазы происходит постепенно в более широком интервале концентраций.

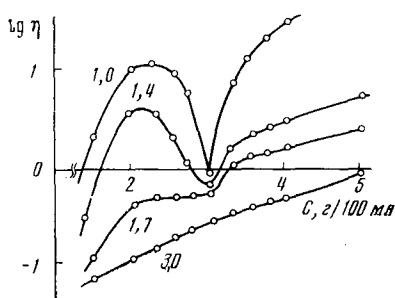


Рис. 8

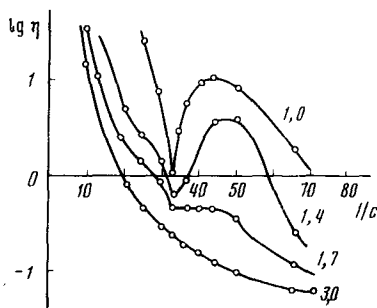


Рис. 9

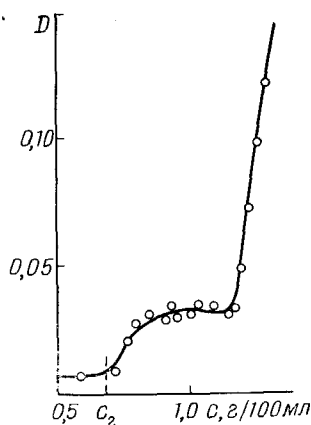


Рис. 10

Рис. 8. Зависимость вязкости от концентрации раствора смеси ПС и ПИ (1 : 1) в толуоле. Числа у кривых — напряжение сдвига, при котором деформировался раствор ($\lg \tau$, дин/см^2)

Рис. 9. Зависимость вязкости раствора смеси ПС и ПИ (1 : 1) в толуоле от разбавления $1/c$. Числа у кривых — логарифм напряжения сдвига, при котором деформировался раствор

Рис. 10. Зависимость оптической плотности D от концентрации c толуольного раствора смеси ПС и ПИБ

Интересны зависимости логарифма эффективной вязкости от разбавления раствора (рис. 9). Эти зависимости образуют семейство кривых, внешне сходных с изотермами реального газа. Ось разбавления выражает объем, занимаемый 1 г полимера, а ось $\ln \eta$ можно, хотя и очень условно, сопоставить с осью давлений в газе: так же, как и давление в газе, вязкость раствора отражает интенсивность взаимодействия молекул растворенного вещества. Функцию разных температур здесь выполняют различные напряжения сдвига, которые так же, как и температура в газе, приводят к разрушению ассоциатов. Чем больше напряжение сдвига в растворе (или температура в газе), тем ближе система к идеальной. Любопытно, что в применении к раствору легко получается вся изостресса (линия равного напряжения сдвига), в том числе и участок,

где вязкость растет с разбавлением. Изотерма газа в аналогичной области (рост давления с увеличением объема) экспериментально не может быть получена.

Уменьшение вязкости раствора смеси полимеров в предкритической области может быть получено и тогда, когда объем одной из выделяющихся фаз очень мал. Так, в растворе смеси полистирола и полиизопрена в декалине вязкость падает к предкритической области даже тогда, когда количество возникающей фазы полистирола составляет 2% от общего объема раствора. Это показывает, насколько специфично взаимодействие полимеров. Представляется уместным сравнить это явление с влиянием межструктурных пластификаторов на вязкость расплавов полимеров¹¹⁶. Существенно, что в отличие от межструктурных пластификаторов добавление раствора другого полимера, являющегося более вязким, чем исходный раствор, может снизить его вязкость. Снижение вязкости обусловлено не пластифицирующим эффектом в обычном понимании этого термина, а тем, что создаются условия для перехода системы в особое, предкритическое состояние, в котором система в целом имеет пониженную вязкость.

VI. ДВУХФАЗНЫЕ РАСТВОРЫ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Структура и свойства растворов смесей полимеров выше концентрации расслаивания изучены недостаточно. Это легко понять, учитывая малую устойчивость таких систем во времени. В этой области заслуживает внимания информация в двух направлениях: распределение полимеров и растворителя в фазах расслаившейся системы и закономерности изменения межфазного натяжения на границе раздела растворов.

При смешении растворов различных полимеров в общем растворителе, концентрация которых выше предела расслаивания, образуется мутная смесь, являющаяся эмульсией раствора одного полимера в растворе другого полимера. Смесь неустойчива: со временем происходит постепенное осветление ее, и в конечном итоге смесь разделяется на два слоя, между которыми видна четкая граница раздела. Часто один из слоев более мутный, чем другой, и сохраняет ячеистую структуру. Причина повышенной мутности одного из слоев не изучалась.

В каждом слое содержится преимущественно один полимер, причем в нижнем слое преобладает полимер с большей плотностью, в верхнем — с меньшей.

Устойчивость двухфазной смеси растворов полимеров зависит от общей концентрации полимеров в растворе, от состава смеси и температуры, что подробно изучали Михайлов с сотр.^{117–119}. Оценка устойчивости проводилась визуально по моменту возникновения границы раздела. Устойчивость смеси возрастала с увеличением концентрации растворов вследствие увеличения вязкости. Ранее было показано⁴⁵, что температура оказывает обратное влияние, увеличивая скорость расслаивания.

Теория предсказывает, что в каждом слое должен содержаться преимущественно один полимер, за исключением случаев, когда концентрация близка к критической концентрации расслаивания. Присутствие второго полимера в незначительном количестве в каждом слое обязательно. По теории Скотта⁷, полная несовместимость возможна лишь при очень больших параметрах взаимодействия или при высоких концентрациях растворов. Однако при больших концентрациях сильно возрастает кинетическая устойчивость, обусловленная высокой вязкостью, и процесс достижения равновесия замедляется.

Подробно состав слоев изучил Берек²⁸ на системе полистирол — атактический полипропилен — толуол. Он установил концентрационную зависимость содержания полипропилена в нижнем слое, состоящем в основном из полистирола, начиная с концентрации, лишь на десятые доли процента превышающей критическую. Вблизи критической концентрации в слое полистирола содержалось ~50% ПП. При увеличении концентрации растворов содержание ПП в слое резко падало, достигая определенной величины (4—5%), практически не меняющейся при дальнейшем изменении концентрации. Расчет параметра взаимодействия по уравнению Скотта показал, что с увеличением концентрации χ_{23} падает, асимптотически приближаясь к определенной величине.

На первый взгляд этому противоречит наблюдение, сделанное Алексеенко¹²⁰ на системе полиэтилен — бутадиенстирольный сополимер в общем растворителе. Он установил, что оба полимера переходят в нижний слой, а в верхнем остается лишь 4,8% от введенного бутадиенстирольного сополимера, тогда как, в соответствии с теорией, в верхнем слое должен находиться ПЭ. Причина этого, по-видимому, заключается в том, что ПЭ, плохо растворимый в растворителе при низкой температуре, в присутствии второго полимера становится нерастворимым и выпадает в нижний слой. Влияние второго полимера на ухудшение качества растворителя по отношению к первому полимеру хорошо известно^{29, 61—63}.

На том основании, что в каждом слое содержится преимущественно один полимер, был предложен метод определения молекулярного веса полимера из соотношения объемов растворов при расслаивании его в смеси с другим полимером, молекулярный вес которого известен^{45, 106}. Авторы исходили из предположения, что когда два расслаившихся раствора находятся в равновесии, то значения осмотического давления обеих фаз равны. Если каждая из фаз содержит только один полимер и осмотическое давление пропорционально концентрации, то отношения молекулярных весов должны приближаться к отношению концентраций полимеров в слоях или к отношению объемов слоев. Метод этот, однако, не нашел применения, так как в нем не учитывается неполное разделение полимеров, особенно заметное для полидисперсных систем, а также не учитывается влияние природы растворителя на соотношение объемов слоев. Однако при систематической оценке молекулярного веса для полимеромологического ряда такой метод может представлять интерес.

В работе Лоту-Мага¹²¹ в общем виде рассчитан коэффициент распределения растворителя между фазами. Расчет проверен лишь на двух смесях полимеров в растворе.

Процесс установления равновесия между фазами и состав фаз изучены мало. Имеющиеся экспериментальные данные часто касаются лишь отдельных сторон, не охватывая явления в целом. Например, в работе¹¹¹ отмечено, что при смешении равноконцентрированных растворов в процессе расслаивания равновесие устанавливается таким образом, что концентрация верхнего слоя намного выше концентрации нижнего и концентрации исходных растворов, взятых для смешения. Но при этом не был проведен анализ состава полимерных слоев.

Чрезвычайно интересное наблюдение, касающееся устойчивости расслаивающихся растворов, сделали Хид и Таннер⁶⁵ на смеси растворов ПС и ПИБ в циклогексане при температуре 30°, что на 4—5° ниже θ -точки полистирола в этом растворителе. Растворы смесей были стабильными в течение нескольких часов, а более концентрированные — в течение нескольких дней. По мнению авторов, молекулы ПС сохраняют ту же способность агрегироваться и осаждаться, как и в отсутствие ПИБ,

но в смеси их агрегирование происходит чрезвычайно медленно, так как раствор содержит молекулы ПИБ.

Важнейшим параметром, характеризующим свойства любой двухфазной системы, является ее межфазное натяжение. Низкое значение межфазного натяжения в системе полимер — полимер — растворитель предполагалось еще в 1952 г.¹⁰² на основании того, что капельки раствора одного полимера дробятся в растворе другого полимера при очень низких градиентах скорости.

Первые попытки определить экспериментально величину межфазного натяжения на границе раздела растворов полимеров были предприняты в работах^{111, 112}. В работе¹¹¹ было определено поверхностное натяжение на границе раздела растворов поливинилацетата и поливинилхлорида в этилоксалате. Применялся метод двух капилляров разного диаметра, помещенных на межфазную границу, и поверхностное натяжение рассчитывалось по разности уровней жидкости в капиллярах. Было обнаружено чрезвычайно низкое межфазное натяжение, составлявшее 10^{-3} дин/см.

В работе¹¹² межфазное натяжение определяли методом лежащей капли. Каплю раствора одного полимера выдавливали на твердую подложку в раствор другого полимера. Форма капли позволяет рассчитать величину межфазного натяжения. Межфазное натяжение на границе раздела растворов ПС и ПИБ оказалось настолько малым, что капля растекалась по подложке полностью, и значительная часть ее самопроизвольно диспергировалась в окружающем растворе другого полимера.

Межфазное поверхностное натяжение теоретически рассчитал Вридж¹²². Расчет межфазного натяжения формально подобен расчету, проведенному Дебаем для рассеяния света полимерными растворами вблизи критической температуры. Автор прямо утверждает, что оба явления: расслаивание индивидуального раствора полимера при критической температуре и расслаивание смеси растворов несовместимых полимеров — подобны. Выведенное автором уравнение справедливо лишь для симметричной системы, содержащей полимеры с одинаковыми молекулярными весами.

Проведенное сравнение расчетных¹²² значений межфазного натяжения с экспериментальными¹¹¹ показало совпадение указанных значений по порядку величин.

Работа¹¹² позднее была продолжена⁹². Исследовано межфазное натяжение σ на границе раздела растворов ПС и ПИБ методом двух капилляров. Показано, что для этой пары неполярных полимеров, так же, как и для полярных¹¹¹, межфазное натяжение стремится к нулю при c_2 и растет с ростом концентрации раствора и молекулярного веса полимеров. Значения σ колебались в пределах 10^{-2} — 10^{-3} дин/см в зависимости от молекулярного веса полимеров и концентрации раствора. Экстраполяция σ к 100%-ной концентрации (отсутствие растворителя) дала значение межфазного натяжения на границе раздела полистирол — полиизобутилен ~ 1 дин/см, что является первым экспериментально определенным значением межфазного натяжения на границе раздела высокомолекулярных неполярных полимеров.

Низкие значения поверхностного натяжения легко объяснимы, если учесть наличие значительного переходного слоя на межфазной границе, возникшего в результате сегментальной растворимости полимеров, о чем говорилось в первой части обзора.

Жидкости с низким межфазным натяжением способны к самопроизвольному эмульгированию^{123, 124}. В этом случае рост энтропии системы при диспергировании превышает прирост поверхностной энергии; поэто-

му процесс идет под действием теплового движения и заканчивается образованием термодинамически устойчивой двухфазной системы. Межфазное натяжение должно быть при этом менее $0,1\text{—}1,0$ *дин/см*. Очевидно, что наблюдать самопроизвольное эмульгирование полимеров друг в друге в отсутствие растворителя невозможно вследствие высокой вязкости их смеси. Вместе с тем низкое поверхностное натяжение на границе раздела полимер — полимер является одной из основных причин высокой эксплуатационной совместимости полимеров¹²⁵.

Самопроизвольное эмульгирование капли раствора одного полимера в другом наблюдалось еще в 1967 г.¹¹²; позднее это явление было изучено подробнее на примере растворов полистирола и полиизобутилена⁹². Оказалось, что если раствор полиизобутилена наложить осторожно над раствором полистирола, то через несколько недель в верхнем слое наряду с полиизобутиленом будет содержаться 4,5—5% полистирола. Слой при этом делается мутным, и в нем под микроскопом видны капли диаметром 0,5—3 *мк*. Если же растворы перемешать, то после расслаивания смеси концентрация эмульсии раствора ПС в верхнем слое составила ~10% (вес ПС к весу ПИБ). Образование самопроизвольной устойчивой эмульсии в системе полимер — полимер — растворитель можно наблюдать и по кривой зависимости оптической плотности от концентрации (рис. 10), где возникновению устойчивой эмульсии соответствует горизонтальный участок на кривой.

Полученные результаты объясняют причины отмеченной⁴⁵ мутности одного из слоев раствора смеси полимеров после расслаивания, возникающей благодаря образованию устойчивой эмульсии одного раствора в другом. Интересно, что для одной и той же пары полимеров в общем растворителе мутность слоя определяется соотношением величин вязкости растворов. После расслаивания мутным оказывается более вязкий слой, что видно из табл. 2. Верхний слой (слой полистирола) оказыва-

ТАБЛИЦА 2

Расслаивание смесей растворов полистирола и полиметилметакрилата в общем растворителе

M_w		Растворитель	Характеристика истинных растворов			Мутный слой
ПС	ПММА		ζ , г/100 мл	η , сП	η , сП	
$3,9 \cdot 10^5$	$0,87 \cdot 10^5$	Бензол	20,0	604,4	37,5	верхний
$3,9 \cdot 10^5$	$0,87 \cdot 10^5$	Хлороформ	20,0	536,8	33,0	верхний
$3,9 \cdot 10^5$	$0,87 \cdot 10^5$	Бутилацетат	20,0	495,2	27,2	верхний
$3,9 \cdot 10^5$	$30,9 \cdot 10^5$	Бензол	17,0	31,2	9 978	нижний
$3,9 \cdot 10^5$	$30,9 \cdot 10^5$	Хлороформ	7,0	34,5	22 962	нижний
$3,9 \cdot 10^5$	$30,9 \cdot 10^5$	Бутилацетат	4,0	5,3	5 008	нижний

ется мутным, если его вязкость больше, чем вязкость раствора ПММА. Нижний слой становится мутным, если, благодаря увеличению молекулярного веса ПММА, его вязкость оказывается больше, чем вязкость раствора ПС.

Влияние вязкости и параметров структуры полимеров на возникновение устойчивых эмульсий представляет большой интерес и нуждается в дополнительном исследовании.

Таким образом, полимеры в подавляющем большинстве неспособны к неограниченному взаимному растворению в присутствии или в отсутствие растворителя. При этом на межфазной границе в их смеси реали-

зуется сегментальная растворимость, приводящая к снижению межфазного натяжения до ничтожной величины. Малое межфазное натяжение приводит к самопроизвольному диспергированию раствора одного полимера в растворе другого; в бинарной смеси полимеров это обуславливает высокую эксплуатационную устойчивость смеси. В определенной области концентраций ниже предела расслаивания полимеры в растворе образуют однофазную систему, образованную ассоциатами макромолекул одинаковой химической природы. При этом степень ассоциации выше, чем в растворе индивидуальных полимеров той же концентрации. Ассоциация макромолекул начинается при концентрации начала ассоциации c_1 и достигает предела в точке расслаивания c_2 ; степень ассоциации определяется приведенной концентрацией, находящейся в интервале c_1 — c_2 . Изменением температуры, напряжения сдвига, природы растворителя и т. д. можно изменить величину c_2 и увеличить концентрационные пределы однофазных смесей. Особенности структуры растворов смесей полимеров приводят к резкому снижению вязкости в области концентраций, непосредственно предшествующей расслаиванию.

Необходимо дальнейшее развитие исследований в области теоретической и экспериментальной термодинамики смесей полимеров, являющейся основой сравнения параметров взаимодействия разнородных полимеров в растворе и в блоке.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942).
2. M. L. Huggins, J. Chem. Phys., **9**, 440 (1941); J. Phys. Chem., **46**, 1 (1942).
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
4. G. Gee, Quart. Revs. Chem. Soc., **1**, 265 (1947).
5. P. J. Flory, J. Chem. Phys., **12**, 425 (1944).
6. R. L. Scott, M. Magat, Там же, **13**, 172 (1945).
7. R. L. Scott, J. Chem. Phys., **17**, 279 (1949).
8. Г. В. Струминский, Г. Л. Слонимский, ЖФХ, **30**, 1941 (1956).
9. Г. Л. Слонимский, J. Polymer Sci., **30**, 625 (1958).
10. Ch. L. Sieglaff, Там же, **41**, 319 (1959).
11. O. Fuchs, Angew. makromolek. Chem., **6**, 79 (1969).
12. Е. Е. Рылов, А. А. Карпов, ЖФХ, **27**, 579 (1953).
13. R. L. Kern, R. I. Scolombe, J. Polymer Sci., **15**, 183 (1955).
14. R. L. Kern, Там же, **33**, 524 (1958).
15. T. Sato, M. Takahashi, J. Appl. Polymer Sci., **13**, 2665 (1969).
16. С. В. Орехов, Кандид. диссерт., Ярославский технолог. ин-т, 1968.
17. F. Kollinsky, G. Markert, Multicomp. Polym. Syst., Washington, D. C., 1971, стр. 175—188.
18. G. Kraus, K. W. Rollmann, Там же, стр. 189—210.
19. S. Fujishige, P. Coeldi, H. G. Elias, J. Macromolec. Sci., **A5**, 1011 (1971).
20. R. Koningsveld, A. J. Staverman, Kolloid-Ztschr., Polymer-Ztschr., **210**, 151 (1966); **220**, 31 (1967).
21. G. Allen, G. Gee, J. P. Nicolson, Polymer, **2**, 8 (1961).
22. P. J. Flory, B. E. Eichinger, R. A. Orwoll, Macromolecules, **1**, 287 (1968).
23. J. Prigogine, The molecular theory of solution, N.-Y. 1957.
24. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, «Химия», М., 1968.
25. А. Г. Шварц, Коллоидн. ж., **18**, 755 (1956).
26. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, С. С. Воюцкий, IUPAC International Symposium on macromolecules, Leiden, 1970, Book of abstract, v. 1, p. 239.
27. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., **33**, 98 (1971).
28. D. Bereck, D. Lath, V. Dudoic, J. Polymer Sci., **C5**, 659 (1967).
29. W. Kuhn, H. J. Cantow, W. Burchard, Angew. Makromolek. Chem., **2**, 146 (1968).
30. Т. И. Радбиль, И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, Высокомолекуляр. соед., **B9**, 692 (1967).
31. Th. R. Paxton, J. Appl. Polymer Sci., **7**, 1499 (1963).

32. G. Allen, G. Gee, J. P. Nicolson, *Polymer*, **1**, 56 (1960).
33. Ю. Г. Оганесов, В. Н. Кулезнев, С. С. Воюцкий, *Высокомол. соед.*, **B12**, 691 (1971).
34. В. Н. Кулезнев, В. Д. Клыкова, Б. А. Догадкин, *Коллоидн. ж.*, **30**, 255 (1968).
35. А. А. Тагер, М. И. Шелухович, М. В. Цилипоткина, *Высокомол. соед.*, **A14**, 1423 (1972).
36. R. L. Kern, *J. Polymer Sci.*, **21**, 19 (1951).
37. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 1142 (1949).
38. S. H. Maron, N. Nakajima, *J. Polymer Sci.*, **47**, 169 (1960).
39. P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press. Ithaca, N. Y., 1953.
40. H. Tompa, *Polymer solution*, London, Butterworths scient. publ., 1956.
41. B. Bohmer, D. Berek, S. Florian, *Eur. Polymer J.*, **6**, 471 (1970).
42. H. Tompa, *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 970 (1950).
43. R. L. Scott, *J. Polymer Sci.*, **9**, 423 (1952).
44. R. Koningsveld, A. J. Staverman, Там же, **A6**, 305 (1968).
45. A. Dobry, F. Boyer-Kawenoki, Там же, **12**, 90 (1947).
46. G. V. Shultz, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4760 (1952).
47. G. M. Bristow, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2**, N 4, 120 (1959).
48. W. H. Stockmayer, H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.*, **18**, 153 (1950).
49. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes*, Reinold. publ. N. Y., 1950.
50. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Regular solutions*, Englewood, N. Y., 1962.
51. S. H. Maron, *J. Polymer Sci.*, **38**, 329 (1959).
52. S. H. Maron, N. Nakajima, Там же, **40**, 59 (1959); **42**, 327 (1959); **54**, 587 (1961).
53. Ch. Hugelin, A. Dondos, *Makromolek. Chem.*, **126**, 206 (1969).
54. Б. А. Догадкин, *Учение о каучуке*, Машгиз, 1938, стр. 182.
55. R. E. Boyer, R. S. Spencer, *J. Polymer Sci.*, **5**, 375 (1950).
56. P. Doty, R. Steiner, Там же, **5**, 383 (1950).
57. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, в сб. *Успехи химии и физики полимеров*, «Химия», М., 1970, стр. 88.
58. L. H. Cragg, C. C. Bigelow, *J. Polymer Sci.*, **24**, 427 (1958); **32**, 187 (1958).
59. L. H. Cragg, C. C. Bigelow, *Canad. J. Chem.*, **36**, 199 (1958).
60. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, *Высокомол. соед.*, **A15**, 906 (1973).
61. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. И. Лякин, Б. А. Догадкин, *Коллоидн. ж.*, **26**, 475 (1964).
62. H. J. Cantow, R. Kuhn, W. Burchard, *Intern. Symposium Chem.*, Toronto, 1968, *Prepr. Sci. Papers. A* **1**, 14.
63. R. Kuhn, H. J. Cantow, *Makromolek. Chem.*, **122**, 65 (1969).
64. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, *Коллоидн. ж.*, **28**, 904 (1966).
65. H. J. Hude, A. G. Tanner, *J. Colloid and Interface Sci.*, **28**, 179 (1968).
66. В. Е. Эскин, И. А. Барановская, *Коллоидн. ж.*, **31**, 924 (1969).
67. Г. П. Рошина, сб. *Термодинамика и строение растворов*, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 233.
68. Ю. П. Мирошников, Кандид. диссерт. Моск. ин-т тонкой химич. технологии, М., 1971.
69. Г. В. Виноградов, Ю. Г. Яновский, В. Н. Кулезнев, Т. А. Иваненко, *Коллоидн. ж.*, **28**, 640 (1966).
70. В. Н. Кулезнев, Б. А. Догадкин, Там же, **24**, 632 (1962).
71. Я. И. Френкель, *Собр. избр. трудов*, т. III, изд. АН СССР, М.—Л., 1959, стр. 422.
72. Л. С. Крохина, Кандид. диссерт. Моск. ин-т тонкой химич. технологии, М., 1971.
73. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, *Коллоидн. ж.*, **27**, 341 (1965).
74. H. G. Bungenberg de Jong, W. A. L. Dekker, *Biochem. Ztschr.*, **212**, 318 (1929).
75. H. G. Bungenberg de Jong, C. C. Ong, Там же, **221**, 166 (1930).
76. W. Philippoff, *Ber.*, **70**, 639 (1937).
77. K. Atsuki, M. Ishiwara, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, **33**, 5080 (1930).
78. W. Philippoff, *Viscosität der Kolloide*, Dresden, 1942.
79. W. R. Krigbaum, T. F. Wall, *J. Polymer Sci.*, **5**, 550 (1950).
80. E. H. Catsiff, W. A. Hewett, *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 830 (1962).
81. I. H. Cragg, C. C. Bigelow, *J. Polymer Sci.*, **16**, 177 (1955).
82. G. R. Williamson, B. Wright, *J. Polymer Sci.*, **A3**, 3885 (1965).
83. C. Vasile, J. A. Schneider, *Macromolec. Chem.*, **141**, 127 (1971).
84. С. С. Воюцкий, А. Д. Зайончковский, Р. А. Резникова, *Коллоидн. ж.*, **18**, 515 (1956).
85. Н. В. Михайлов, С. Г. Зеликман, Там же, **19**, 465 (1957).

86. Л. Б. Кандырин, Кандид. диссерт. Моск. ин-т тонкой химич. технологии, М., 1971.
87. С. П. Папков, Физико-химические основы переработки растворов полимеров, «Химия», 1971.
88. L. Bohn, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymer, **213**, 55 (1966).
89. K. Friese, Plaste und Kautschuk, **12**, 90 (1965).
90. И. Младенов, П. Николински, В. Гуль, Н. Петров, С. г., Belge, **14**, 615 (1961).
91. Б. А. Догадкин, В. Н. Кулезнев, С. Ф. Пряхина, Коллоидн. ж., **21**, 483 (1961).
92. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Там же, **31**, 853 (1969).
93. D. Bereck, B. Bohmer, D. Lath, Plaste und Kautschuk, **14**, 556 (1967).
94. J. Gyögyi-Edelenyi, E. Wolfram, Ann. Univ. sci. Budapest, sect. chim., **11**, 125 (1969).
95. F. Burkhardt, H. Majer, W. Kuhn, Helv. chim. acta, **43**, 1192 (1960).
96. O. Fuchs, Makromolek. Chem., **90**, 253 (1966).
97. G. V. Schultz, Angew. Chem., **14**, 553 (1952).
98. А. А. Тагер, Усп. химии, **27**, 481 (1958).
99. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Там же, **36**, 888 (1967).
100. A. Purcell, C. Thies, Am. Chem. Soc., Polymer Prepr., **9**, № 1, 115 (1968).
101. M. Bank, J. Leffingwell, C. Thies, Macromolecules, **4**, 43 (1971).
102. A. Silberberg, W. Kuhn, Nature, **170**, 450 (1952); J. Polymer Sci., **13**, 21 (1954).
103. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, Коллоидн. ж., **31**, 245 (1969).
104. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, Л. С. Крохина, Е. Ф. Буканова, Там же, **33**, 539 (1971).
105. С. С. Воюцкий, А. Н. Каменский, Н. А. Фодиман, Механика полимеров, **1966**, 446.
106. С. М. Липатов, Коллоидн. ж., **22**, 639 (1960).
107. A. Hupya, E. Weisner, J. Polymer Sci., **30**, 649 (1958).
108. В. Н. Кулезнев, К. М. Игошева, Коллоидн. ж., **24**, 306 (1962).
109. G. Molau, J. Polymer Sci., **A3**, 1267 (1965); **A3**, 4235 (1965).
110. G. Molau, Kolloid-Ztschr. und Ztschr. Polymer, **238**, 493 (1970).
111. G. Langhammer, L. Nestler, Makromolek. Chim., **88**, 179 (1965).
112. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Б. А. Догадкин, Коллоидн. ж., **29**, 170 (1967).
113. В. Н. Кулезнев, В. М. Андреева, Высокомол. соед., **4**, 1851 (1962).
114. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Там же, **8**, 1045 (1966).
115. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин, В. Д. Клыкова, Коллоидн. ж., **34**, 231 (1972).
116. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомол. соед., **A13**, 266 (1971).
117. Н. В. Михайлов, Тезисы докл. на IV Всес. конф. по коллоидной химии, Тбилиси, Изд. АН СССР, 1958, стр. 243.
118. Н. В. Михайлов, З. В. Уханова, Т. И. Каретина, Химич. волокна, **1959**, № 3, 18.
119. Н. В. Михайлов, Т. И. Каретина, Н. Б. Покровская, Химич. волокна, **1961**, № 1, 24.
120. В. И. Алексеенко, Высокомол. соед., **2**, 639, 1960.
121. M. Lautout-Magat, J. Chem. phys. et phys.-chem. biol., **57**, 528 (1960).
122. A. Vrij, J. Polymer Sci., **6**, 1919 (1968).
123. П. А. Ребиндер, Тр. III Всес. конф. по коллоидн. химии, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 7; П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., **20**, 527 (1958).
124. Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер, Там же, **20**, 645 (1958).
125. В. Е. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, ДАН, **160**, 154 (1965).