

УДК 541.64 : 536.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ВЗАМОДИФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР С ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.

Рассмотрены экспериментальные исследования фазовых равновесий и взаимодиффузии в полимерных смесях. В рамках классических и новых теорий представлен термодинамический анализ фазовых равновесий систем ПВХ — ПММА, ХПЭ — ПММА; показано влияние на фазовый состав смесей предыстории образцов, химического строения и стереорегулярности полимерных цепей. Рассмотрена трансляционная подвижность макромолекул в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях и ее роль при формировании фазовой структуры смесей, а также необратимые изменения фазовой структуры при термораспаде хлорсодержащих полимеров.

Библиография — 95 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1827
II. Состояние исследований фазовых равновесий систем полимер — полимер	1828
III. Фазовые равновесия в системе поливинилхлорид — полиметилметакрилат	1835
IV. Взаимодиффузия поливинилхлорида и полиметилметакрилата	1840
V. Фазовая структура гетерогенных смесей поливинилхлорида и полиметилметакрилата	1843
VI. Влияние необратимых процессов термодеструкции хлорсодержащих компонентов на взаиморастворимость в полимерных смесях	1846

I. ВВЕДЕНИЕ

Интерес к проблеме совместимости полимеров обусловлен необходимостью создания новых полимерных материалов, в том числе путем смешения полимерных компонентов. В настоящее время имеется обширный материал, анализ которого позволяет определить главные тенденции в исследованиях смесей полимеров: эмпирический поиск материалов с заданными свойствами, изучение термодинамики смешения полимеров, анализ коллоидно-химических свойств дисперсных систем, исследование совместимости различных пар полимеров, поиск новых методов исследования и новых критериев совместимости.

Особенно важен единый физико-химический подход к анализу полимерных смесей, который требует информации о равновесной фазовой структуре и кинетических характеристиках систем — коэффициентах диффузии, константах распада компонентов и др., что позволило бы прогнозировать изменение свойств полимерных смесей при их получении, эксплуатации и хранении. Игнорирование такого подхода и методические трудности приводят к накоплению противоречивой и часто бесполезной с точки зрения практического использования информации по вопросу о совместимости полимеров. Трудность определения коэффициентов диффузии в полимерных смесях связана с низкой трансляционной подвижностью макромолекул в среде себе подобных, а возможности применяемых в настоящее время интегральных методов для определения составов сосуществующих фаз весьма ограничены, поскольку эти методы требуют длительного изотермического отжига для достижения равновесия во всем объеме смеси, что не всегда достижимо из-за термораспада компонентов.

Современный уровень развития локальных высокоразрешающих аналитических методов позволяет пересмотреть методологию подхода к исследованиям такого рода, поскольку в локальных областях контакта не-

обходимые для достижения равновесия времена имеют существенно другой масштаб. В последнее пятилетие был разработан и применен локальный метод рентгеновского микроанализа в сочетании со сканирующей электронной микроскопией для комплексного исследования параметров взаимодиффузии, термостабильности и фазовых равновесий в системах П—П (полимер—полимер). Высокая «локальность» метода обеспечивает проведение равновесного изотермического отжига при достаточно малых временах, что позволяет исследовать многие системы П—П до наступления интенсивного термораспада, а также проследить его влияние на фазовую структуру смеси. Такие исследования были проведены на примере систем с хлорсодержащими компонентами — поливинилхлорид (ПВХ)-полиметилметакрилат (ПММА), хлорполиэтилен (ХПЭ)-ПММА и некоторых других; были получены фазовые диаграммы, константы, диффузии, рассмотрено влияние на них термораспада компонентов и предыстории смесей.

Задачей данного обзора является анализ особенностей фазовых равновесий и взаимодиффузии в полимерных смесях на основе экспериментальных результатов, полученных с помощью локальных аналитических методов для систем с хлорсодержащими компонентами, а также рассмотрение перспектив, которые открывает применение этих методов для экспериментального решения проблемы совместимости полимеров.

II. СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМ ПОЛИМЕР—ПОЛИМЕР

Характерной особенностью растворов полимеров является медленное установление равновесия при фазовых разделениях. Даже для систем полимер—низкомолекулярный растворитель (П—Р) полное разделение фаз с образованием единственной поверхности раздела достигается не всегда [1]; тем более это относится к системам П—П. Поэтому смеси полимеров часто получают и эксплуатируют в условиях, далеких от равновесных. Тем не менее именно диаграммы фазового состояния определяют структурно-морфологические особенности строения материалов и тенденции изменения их свойств при долгосрочной эксплуатации. Поэтому анализ фазовых равновесий является задачей первостепенной важности для практики целевого подбора материалов, определения условий их переработки, хранения и т. д.

До недавнего времени фазовые равновесия в смесях П—П обсуждались только теоретически. В рамках классических теорий (Гильдебранда, Флори—Хаггинса, Томпа и Скотта) взаиморастворимость ограничена сверху по молекулярной массе. Действительно, положительное значение комбинаториальной энтропии ($\Delta S_{\text{комб}} > 0$), связанной с числом частиц в единице объема и определяющей энтропию смешения ($\Delta S_{\text{см}}$) в решеточной модели Флори—Хаггинса—Скотта, уменьшается с возрастанием молекулярной массы (ММ) компонентов. Следовательно, с возрастанием ММ уменьшается и положительная величина энтальпии смешения ($\Delta H_{\text{см}}$), при которой происходит фазовое разделение. Именно с этих позиций несовместимость полимерных компонентов долгое время считалась общим явлением [2, 3]. Однако теория Флори—Хаггинса—Скотта не универсальна; она не учитывает концентрационной и температурной зависимостей параметра взаимодействия (χ_{12}), некомбинаториального энтропийного вклада в $\Delta S_{\text{см}}$, объясняет фазовое равновесие только тех систем, которые характеризуются верхней критической температурой растворения. Эта теория претерпела ряд усовершенствований, направленных на то, чтобы учесть объемные изменения, происходящие при смешении компонентов и обуславливающие неадекватность теории поведению растворов. Так, Флори разделил χ_{12} на энтальпийную (χ_H) и энтропийную (χ_S) составляющие. Определение этих величин для систем полимер—растворитель позволило объяснить многие явления, происходящие в растворах полимеров [4]. Очевидно, что нахождение этих па-

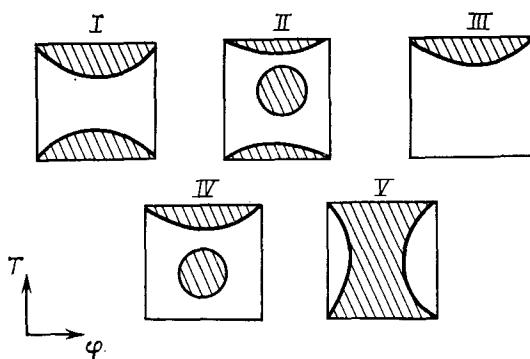


Рис. 1. Схематическое изображение фазовых диаграмм «температура — состав» ($T-\phi$), предсказываемых теорией уравнения состояния для систем П—П [5]

раметров и для систем П—П должно иметь большое значение для понимания термодинамики фазовых равновесий в полимерных смесях.

В современных теориях, построенных на основе общей теории соответственных состояний Пригожина, свойства смесей выражаются через характеристические параметры состояния чистых компонентов: давление, объем и температуру. Сюда следует отнести, прежде всего, новую теорию Флори, теорию Паттерсона, решеточную теорию Санчеса и Лакomba. Эти теории учитывают влияние строения и свойств компонентов на свойства смеси и позволяют объяснить явление как верхней, так и нижней критических температур растворения полимеров. На рис. 1 показаны возможные типы фазовых диаграмм смесей П—П, которые реализуются при расчетах в узких интервалах изменения параметров уравнения состояния [5].

Исходя из новой теории, Флори рассчитал изменение $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ при совмещении полиизобутилена и полиметилена в жидком состоянии и нашел, что значение свободной энергии смешения положительно ($\Delta G_{см} > 0$) во всем интервале составов; это указывает на несовместимость указанных полимеров [6]. Однако расчеты такого рода представляют определенные сложности из-за трудоемкости экспериментального определения параметров уравнения состояния. Поэтому пока известны только отдельные попытки общего теоретического анализа фазовых равновесий полимерных смесей на основе теории. Так, Мак-Мастер [7] использовал модифицированные уравнения новой теории Флори для расчета фазовых диаграмм смесей П—П. Расчеты проведены им для двух типов гипотетических систем. Первый выбирался с максимально возможным различием параметров уравнения состояния компонентов, второй — с идентичными параметрами, за исключением коэффициента термического расширения (α). Варьировались попеременно длина цепи, степень полидисперсности, давление, коэффициент термического расширения. При $X_{12} = Q_{12} = 0$ фазовые равновесия характеризуются нижней критической температурой растворения (НКТР) (значения X_{12} и Q_{12} характеризуют различие энергий взаимодействия между одинаковыми и неодинаковыми парами сегментов и изменение энтропии взаимодействия соседних сегментов соответственно). Показано, что с возрастанием ММ значение НКТР понижается, с увеличением давления — повышается; близкие значения α для компонентов 1 и 2 способствуют лучшей их совместимости. Если для случаев $X_{12} \leq 0$ характерно наличие НКТР, то при $X_{12} > 0$ наряду с НКТР появляется ВКТР. При больших положительных значениях X_{12} диаграммы приобретают вид песочных часов. Выполнение условия $Q_{12} \neq 0$ также приводит к наличию ВКТР. Характерно, что ВКТР была обнаружена в очень узком интервале значений X_{12} (от 0,0005 до 0,001). Именно на этом основании был сделан вывод, оказавший большое влия-

ние на ход дальнейших исследований, о том, что для систем П—П типичным является равновесие с НКТР.

Однако следует заметить, что в настоящее время задача представляется скорее экспериментальной, чем теоретической: выявить, какие значения термодинамических параметров характерны для систем П—П и какой тип фазового равновесия является для них наиболее типичным. В случае же расчетов гипотетических систем универсальность теории позволяет получить любую из показанных на рис. 1 диаграмм при определенных допущениях. Так, предположение $X_{12} \leq 0$, $Q_{12} = 0$ [7] исключает вариант ВКТР и приводит к диаграммам типа III (рис. 1).

В работе [8] в рамках названной теории проведен анализ температурной зависимости χ_{12} . Получено выражение

$$\frac{\chi_{12}}{M_1 V_1^*} = \frac{P_1^*}{RT} \left[\underbrace{\frac{\bar{V}^{1/3}}{(\bar{V}^{1/3} - 1)} \left(\frac{X_{12}}{P_1^*} \right)}_A + \underbrace{\frac{\bar{V}^{1/3}}{2(4/3 - \bar{V}_1^{1/3})} \cdot \tau^2}_B \right] \quad (1)$$

где величины со звездочкой являются характеристическими, а с чертой — приведенными параметрами; $\bar{V} = V/V^*$, $\bar{T} = T/T^*$, $\bar{P} = P/P^*$, $\tau = 1 - T/T_2^*$; M_1 — молекулярная масса сегмента. Приведенный объем может быть выражен через коэффициент термического расширения:

$$\bar{V}_1^{1/3} = 1 + \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} \quad (2)$$

Уравнение (1) показывает, что χ_{12} составляют два вклада: вклад члена, описывающего взаимодействие пары сегментов (первое слагаемое A) и вклад члена, описывающего изменение свободного объема при смешении сегментов (второе слагаемое B). Из уравнений (1) и (2) следует, что если $\alpha \rightarrow 0$, то $\bar{V}_1^{1/3} \rightarrow 1$ и $A \rightarrow \infty$; если же $\alpha \rightarrow \infty$, то $\bar{V}_1^{1/3} \rightarrow 4/3$ и $B \rightarrow \infty$. Приведенные в работе [8] величины $\bar{V}_1^{1/3}$ для полимеров и низкомолекулярных жидкостей и результаты расчетов свидетельствуют о том, что роль свободного объема при взаиморастворимости полимеров существенно меньше, чем в системах П—Р и чем это получено по расчетам Мак-Мастера. Показано, что в системах П—П теоретически невозможно появление НКТР выше ВКТР за счет эффектов свободного объема, так как при этом величина τ должна возрасти до размеров, неприемлемых для систем П—П с точки зрения их термостабильности.

Новая теория Флори и ее модификации дают критерии для поиска и определения совместимых систем полимер—полимер. Считается, что наиболее благоприятными для совместимости полимеров являются условия, когда одновременно $T_1^* > T_2^*$ и $P_1^* > P_2^*$, причем сами значения T_1^* и T_2^* не должны отличаться больше, чем на 200 К. (Индексы 1 и 2 соответствуют индивидуальным компонентам). Одним из наиболее очевидных критериев новой теории Флори является параметр X_{12} . Отрицательное значение X_{12} означает, что полимерные компоненты характеризуются так называемым специфическим взаимодействием, а фазовое равновесие имеет НКТР. Однако, как отмечается в работах [8, 9], случай $X_{12} < 0$ (т. е. $\Delta H_{см} < 0$) может нивелироваться величиной $Q_{12} < 0$ ($\Delta S_{см} < 0$), аналогично тому, как показано для некоторых систем полимер—растворитель [4]; это создает трудности для предсказания видов равновесий для систем П—П.

Таким образом, несмотря на то, что упомянутые теории универсальны и дают критерии для предсказания совместимости компонентов смеси, они еще недостаточно проанализированы и пока имеют различные толкования. Кроме того, необходимо гораздо более широкое сопоставление выводов различных теорий с экспериментом для того, чтобы сделать заключение о предпочтительности той или иной теории для описания поведения полимерных смесей и для возможности предсказания фазовых равновесий аналитическими методами.

Топологический анализ, основанный на сопоставлении положений областей фазовых переходов, применен недавно к смесям П—П с перемен-

Совместимость ПВХ и ПММА

ТАБЛИЦА 1

Метод исследования	Условия контакта	$10^{-4} \cdot M_{\text{ПВХ}}$	$10^{-4} \cdot M_{\text{ПММА}}$	ω_1''	ω_2'	Ссылки
I	Сваривание (433—443 К)	—	—	*	*	[11]
I	Из раствора в ТГФ	8	10,7	0,02	0,06	[12, 13]
I	То же	23	49,3	0,01	0,05	[12, 13]
I	Из расплава	8	10,7	0,05	0,55	[12, 13]
I	Полимеризация ММА в ПВХ	—	—	0,05	0,70	[12, 13]
II	Из раствора в ТГФ	10,7	9,9	0,30	0,20	[14]
II	Из расплава (423—433 К)	10,7	9,9	0,20	0,20	[14]
III	Из раствора в ДМФА	5,5	8,0	—	0,60	[15]
IV	Из раствора в бутаноне — 2	5,5	8,0	**	**	[94]

Обозначения. Методы: I — электронно-микроскопический, II — термодинамический (по методу цикла Гесса), III — определение температуры стеклования T_g с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии, IV — определение фазового разделения по точкам помутнения; ω_1' и ω_2' — массовые доли ПВХ в ПММА и ПММА в ПВХ соответственно, определенные как пределы совместимости.

* Несовместимы.

** Полностью совместимы.

ной молекулярной массой компонентов (блок-сополимеры) [10]. Такой анализ дает оценку общего типа диаграммы фазовых состояний, но не определяет количественных значений взаиморастворимости компонентов, которые возможно получить только экспериментальным путем.

В качестве экспериментальных критериев совместимости используют либо какие-нибудь свойства, характеризующие гомогенность системы при различных составах (интенсивность малоуглового, оптического, рентгеновского, электронного или нейтронного рассеяния, температуру стеклования), либо термодинамические характеристики (свободную энергию смешения, энтальпию смешения, параметр растворимости, параметр взаимодействия, удельную теплоемкость). Как правило, между значениями пределов совместимости, найденными по этим критериям, нет согласия даже в пределах одной системы; иллюстрацией этому может служить табл. 1.

Подобное несовпадение наблюдается также при сопоставлении экспериментальных данных по совместимости многих других пар полимеров [2, 16]. На противоречивость экспериментальных результатов неоднократно обращалось внимание, и частные причины ее обсуждались в литературе [12, 15, 17]. С нашей точки зрения, подобное положение объясняется ограниченностью применяемых критериев, а также методов их определения. Так, данные по совместимости, полученные методами прямого измерения любого параметра, характеризующего гомогенность системы, ограничены и неопределенны по температуре. По всей вероятности, получаемая информация относится к температуре смешения компонентов. Термодинамические характеристики, измеряемые в бинарных системах при использовании третьего компонента — растворителя (например, $\Delta G_{\text{см}}$, определяемая по методу цикла Гесса, или χ_{12} , полученный методом обращенной газовой хроматографии или нейтронного рассеяния [18—20]), также являются функциями исходного состояния системы и не могут служить критериями существования истинного равновесия.

Экспериментальным критерием, характеризующим степень взаиморастворимости компонентов, может быть фазовый состав системы, определенный в широкой области температур в условиях, близких к равновесным. Получение истинных диаграмм фазовых состояний для систем П—П является сложной задачей. Для ее реализации не всегда годятся классические методы [21], связанные с гомогенизацией и длительным термическим отжигом, из-за высокой вязкости и низкой термостабильности полимеров. Чтобы обойти эти трудности, смеси готовят, как правило, в хорошем растворителе с последующим его удалением. Однако в работе [22] показано, что в этом случае пределы взаиморастворимости зависят от «качества» растворителя. Они характеризуют фазовое равнове-

Рис. 2. Изменение предела совместимости ПВХ в ПММА во время отжига при 413 К для смесей, приготовленных из растворителя в ДХЭ (1) и в бензоле (2) [44]

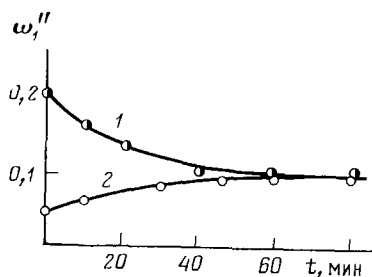


Рис. 2.

Рис. 3. Схема перехода от диффузионных профилей в координатах $\omega-x$ к диаграмме фазовых состояний в координатах $\omega-T$ для системы $\Pi_1-\Pi_2$. Цифры на кривых (1→3) соответствуют повышению температуры отжига (случай ВКТР) [43]

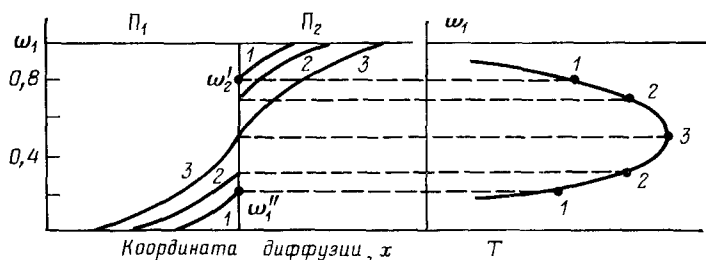


Рис. 3.

сие трехкомпонентной системы $\Pi-\Pi$ — растворитель, устанавливающееся за время формирования смеси, и соответствуют неравновесному состоянию бинарной системы в отсутствие растворителя. На рис. 2 показано изменение значений ω_1'' для системы ПВХ—ПММА, полученной из «хорошего» (дихлорэтан, $\chi_{\text{ПВХ}}=0,428$) и «плохого» (бензол, $\chi_{\text{ПВХ}}=0,77$) растворителей при изотермическом отжиге. Видно, что равновесные значения ω_1'' , достигаемые при отжиге, больше, чем для системы, полученной из «плохого» растворителя и меньше, чем из «хорошего». Вероятно, именно с предысторией образцов в значительной мере связано накопление большого количества противоречивой информации о взаиморастворимости полимеров. К сожалению, получение противоречивой информации не прекратилось и с использованием для построения диаграмм фазовых состояний метода точек помутнения, традиционно применяемого для исследований систем $\Pi-R$, полимер — олигомер ($\Pi-O$) [1].

Анализ данных, полученных методом точек помутнения в тонких пленках (табл. 2), показывает, что все диаграммы фазовых состояний имеют НКТР, причем, как правило, в области температур, традиционно считающихся «нерабочими» для соответствующих полимерных компонентов. Следует отметить также, что практически всегда (за исключением системы полистирол — поливинилметилэфир (ПС — ПВМЭ) в литературе отсутствует термодинамический анализ фазовых диаграмм и сопоставление их с известными теоретическими и экспериментальными данными. Например, система полиизобутилен — полиэтилен (ПИБ—ПЭ) по данным [34] имеет НКТР выше кривой ликвидуса, а по данным работы [6] эта система при температуре выше $T_{\text{пл}}$ полностью несовместима во всем диапазоне составов. Кроме того, характер фазовых равновесий и диапазон значений $T_{\text{кр}}$ часто противоречат уже известным экспериментальным фактам.

В качестве примера приведем систему ПС—ПВМЭ, так как она наиболее изучена: в работе [35] показано изменение НКТР в зависимости от ММ, исследован механизм фазового разделения и найден коэффициент диффузии [24]. При двух температурах измерены значения χ_{12} ; най-

Фазовое равновесие в системах $P_1 - P_2$, определенное по точкам помутнения

P_1	P_2	$10^{-4} \cdot M_1$	$10^{-4} \cdot M_2$	$T_{кр}, K$	Ссылки
ПС	ПВМЭ	1—20	5,1	НКТР, 393—473	[23, 24]
ПС	ПВМЭ	—	—	НКТР, 353; ВКТР, 303	[25]
ПК	П-ε-КЛ	2,9	4,0	НКТР, 533—546	[26]
ПСАН (АН 28%)	ПММА	22,3	9,2	НКТР, 233	[27]
ПВХ	ПЭВА (Ва 63%)	—	12,5	НКТР, 460—470	[28]
ПВФ	ПМА	19,7	—	НКТР, 563	[27, 29]
ПВФ	ПЭА	19,7	—	НКТР, 333	[27, 29]
ПВФ	ПВМК	19,7	—	НКТР, 473	[29]
ПВФ	ПЭМА	19,7	76,2	НКТР, 483	[27, 29]
ПВФ	ПММА	19,7	—	НКТР, 623	[29]
ПФО	Сополимер*	3,5	14,0—73,0	НКТР, 553—573	[30]
ПВХ	ХПЭ	—	—	НКТР, 393	[31]
ХПЭ (27% СI)	ПММА	10,8	12,2—72,8	ВКТР, 330; НКТР, 353	[32]
ХПЭ (47,8% СI)	ПММА	12	12,2—72,8	**	[33]
ХПЭ (36,9—51,6% СI)	ПММА	19,8	12,2—72,8	НКТР, 373—423	[33]
ПЭ	ПИБ	2,9	188	НКТР, 363	[34]
ПММА	АБС	10	—	НКТР, 410	[34]

Обозначения: ПК — поликарбонат, П-ε-КЛ — поли-ε-капролактон, ПСАН — сополимер стирола и акрилонитрила, ПЭВА — полиэтиленвинилацетат, ПВФ — поливинилиденфторид, ПМА — полиметилакрилат, ПЭА — полиэтилакрилат, ПВМК — поливинилметилкетон, ПЭМА — полиэтилметакрилат, ПФО — полифениленоксид, АБС — сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола.

* Сополимер *o*-хлорстирола и *l*-хлорстирола.

** «Песочные часы».

денные величины предполагают U -образную зависимость χ_{12} от T . На этом основании было высказано предположение [24] о существовании в системе двух критических температур — НКТР и ВКТР. Позднее авторы работы [25] экспериментально нашли две $T_{кр}$ для этой системы: ВКТР при 303 К и НКТР при 353 К. Фиксировалась интенсивность рассеяния лазерного пучка при прохождении через тройную систему ПС—ПВМЭ — бензол при постоянных составах смеси и переменном содержании растворителя с последующей экстраполяцией к нулевому содержанию растворителя.

Следует заметить, однако, что экстраполяция значений растворимости системы П—П—Р к таковым для системы П—П невозможна не только из-за ошибки, связанной с низкими концентрационными пределами растворения высокомолекулярных компонентов в низкомолекулярных растворителях, но также и по принципиальным соображениям, поскольку такая экстраполяция предполагает аддитивную связь между растворимостью бинарной и тройной систем, что противоречит теориям растворов полимеров. Кроме того, на использование такого метода накладываются дополнительные ограничения по температуре (помимо наличия T_c и $T_{разл}$ полимеров), связанные с $T_{крист}$ и $T_{кип}$ растворителя. В этой связи обращает на себя внимание факт совпадения значений НКТР и $T_{кип}$ бензола [25].

Отметим, что другие авторы [36] методом определения скорости звука и электронномикроскопически показали, что система ПС—ПВМЭ, также полученная из раствора в толуоле, микрогетерогенна при содержании ПВМЭ от 5 до 70% в интервале температур от нормальной до 413 К. Очевидно, что эти результаты противоречат полной совместимости компонентов, которая должна иметь место в указанной температурной области в соответствии с полученной в работах [23—25] диаграммой фазового состояния. Таким образом, при окончательном суждении о фазовом равновесии этой системы необходимо учитывать все известные экспериментальные данные.

Подобные противоречия вызывают сомнение в корректности применения метода точек помутнения, особенно когда авторы не наблюдают обратимого помутнения (в системе ПСАН—ПММА) [27], или когда значение $T_{кр}$ близко к $T_{разл}$ компонентов [29, 31—33]. Авторы обзора [17]

обращают внимание на необходимость учета влияния различных химических процессов между компонентами смесей на их совместимость. Однако эти же авторы в своей работе [27] не предприняли попыток серьезно проанализировать изучаемую систему именно с этих позиций, полагая, что наблюдаемая ими потеря веса смесью ПВХ—ПЭМА до 22% не сказывается на характере фазовых равновесий.

Особого внимания с этой точки зрения заслуживают смеси с хлорсодержащими компонентами, такими как ПВХ, ХПЭ, способными к дегидрохлорированию уже при $T = T_c$ [90], которое существенно изменяет их химическую структуру, а следовательно, и способность к взаиморастворению в смеси с другими полимерами. Так, по данным работы [31], смеси ПВХ—ХПЭ (42% Cl) характеризуются равновесием с НКТР при 393 К, а по данным работы [37], эти смеси лишь ограниченно совместимы при температуре ниже 393 К, причем степень хлорирования ХПЭ должна быть не меньше 48%. При 30%-ном содержании Cl в ХПЭ он не совместим с ПВХ, ПММА и некоторыми другими полимерами даже при смешении в общем растворителе [38]. В работе [32] для системы ХПЭ (27% Cl) — ПММА приводится диаграмма фазовых состояний, имеющая одновременно ВКТР и НКТР, а для системы ХПЭ (47,8% Cl) — ПММА получена диаграмма типа «песочных часов». В другой работе [33] эти же авторы для системы ХПЭ (49,8% Cl) — ПММА получили фазовую диаграмму с НКТР (см. табл. 2). Такое разнообразие типов фазовых равновесий в пределах практически одной системы невозможно объяснить с чисто термодинамической точки зрения, если не принимать во внимание химические превращения, имеющие место при отжиге системы, а также другие кинетические факторы, которые включают процессы массообмена и термостабильности полимеров. Все это делает проблему одновременного исследования фазовых равновесий, трансляционной подвижности и термостабильности компонентов одной из самых актуальных в общей проблеме изучения совместимости систем П—П.

Определенные успехи достигнуты в этом направлении с помощью качественно иного подхода к методологии изучения систем П—П, а именно, при исследовании локальных областей контактирования полимерных компонентов с использованием высокоразрешающих диффузионных методов. Принцип этих методов основан на изучении распределения концентрации ω в направлении диффузионного потока x в локальной области после проведения диффузионного отжига контактирующих образцов в течение времени t . К числу таких методов относятся, например, метод сканирующей ИК-спектроскопии с пространственным разрешением 100 мкм [39], интерференционный микрометод с разрешением ~ 10 мкм [40], электронно-зондовый (рентгеноспектральный) микроанализ, пространственное разрешение которого равно ~ 1 мкм [40—42]. Между видом концентрационных профилей и диаграммами фазовых состояний существует определенное соответствие (рис. 3), что позволяет одновременно с константами диффузии получать количественную информацию о составах сосуществующих фаз в широком интервале температур [43]. Использование метода рентгеновского микроанализа, основанного на регистрации характеристического рентгеновского излучения анализируемого элемента, кроме названной выше информации, дает возможность количественно контролировать изменение химической структуры компонентов непосредственно исследуемых систем по изменению интенсивности аналитической линии после изотермического отжига [44].

В настоящее время с помощью интерференционного микрометода изучены различные олигомерные и полимер-олигомерные системы. Получены диаграммы фазовых состояний и коэффициенты взаимодиффузии смесей: эластомеры — олигоэфиракрилаты и олигометилены [45, 46], ПВХ — олигоэфиракрилаты [47], эластомеры — эпоксиолигомеры и др. [48]. Исследовано влияние концевых группы, длины цепи, природы компонентов на фазовые равновесия и взаимодиффузию в смесях. Преимущества локальных методов, которые фиксируют равновесия, устанавливающиеся не во всем объеме, а только на границе контакта, особенно об-

наруживаются при необходимости изучения более сложных систем П—П или быстро протекающих процессов. Так, при изучении эпоксидно-каучуковых отверждающихся систем [49] только применение интерференционного микрометода позволило проследить за эволюцией фазовых состояний, определяемых изменяющейся степенью удаленности системы от критических температур при непрерывном изменении химической природы эпоксидного компонента в процессе отверждения; выделить диффузионно контролируемые стадии образования гетерогенных полимерных композиций и определить условия проведения процесса с целью направленного регулирования физико-механических свойств материалов.

При исследовании смесей полимеров с высокой ММ используется метод рентгеновского микроанализа, пространственное разрешение которого позволяет сохранять временную шкалу диффузионного отжига в минутах. Этот метод, аппаратно сочетающийся со сканирующей электронной микроскопией, наиболее подробно разработан и применен для исследования взаимодиффузии и фазовых равновесий полимерных смесей с хлор- и фторсодержащими компонентами, таких как ПВХ—ПММА, ПВФ—ПММА, ХПЭ—ПММА, ПВХ—П_εКЛ и др. [22, 44, 50—53]. Для системы ПВХ—ПММА получены коэффициенты взаимодиффузии, диаграммы фазовых состояний, исследовано влияние на фазовый состав смеси величины ММ, химической стабильности и структуры одного из компонентов, а также предыстории системы [22, 44, 50, 54—56]. Эти экспериментальные данные предоставляют необходимую и достаточную информацию для рассмотрения тех процессов, которые происходят в системе от момента формирования реальной смеси до установления в ней фазовой структуры, отвечающей по составу равновесной диаграмме фазовых состояний, и которые могут быть ответственны за отмеченную противоречивость многих имеющихся экспериментальных результатов. На примере указанной системы ниже будут рассмотрены некоторые особенности фазовых равновесий, диффузионных и других свойств, характеризующих смеси П—П.

III. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

Диаграммы фазовых состояний для смесей ПВХ и ПММА различной ММ получены в интервале температур 400—470 К (рис. 4, а) [56]. Низкотемпературные ветви бинодалей не могут быть реализованы этим и другими методами из-за потери макромолекулами трансляционной подвижности вблизи T_c , а высокотемпературные (при $T \geq 470$ К) — вследствие интенсивного термического разложения ПВХ. Как видно из рис. 4, области гомогенного смешения расширяются по мере повышения температуры, что характерно для систем с ВКТР; этот эффект тем больше, чем меньше молекулярная масса ПММА.

Критические концентрации (табл. 3) смесей ПВХ и ПММА, соответствующие смешению компонентов в критических точках, близки к 0,5 во всем исследованном интервале отношений молекулярных масс $M_{\text{ПММА}}/M_{\text{ПВХ}}$ от 0,45 до 5,12, в отличие от раствора ПВХ в мономере ММА, диаграмма фазовых состояний которого заметно асимметрична (рис. 4, б), а критический состав соответствует сравнительно низкой концентрации

ТАБЛИЦА 3
Критические параметры системы ПВХ — ПММА [56—58]

$M_{\text{ПММА}}/M_{\text{ПВХ}}$	$\Phi_{\text{кр}}$ (эксперимент)	$\Phi_{\text{кр}}$ (расчет)	ВКТР, К
0,45	0,49	0,34	538
0,80	0,50	0,45	522
1,33	0,50	0,51	533
2,15	0,51	0,58	545
5,18	0,51	0,64	556

ПВХ ($\varphi_{кр} = 0,12$). Экспериментальные значения $\varphi_{кр}$ в системе ПВХ—ПММА, найденные по точкам пересечения прямолинейного диаметра с осью составов, сопоставлены в табл. 3 с вычисленными из теории Флори — Хаггинса — Скотта по уравнению $\varphi_{кр} = n_2^{1/2} / (n_1^{1/2} + n_2^{1/2})$, где n_1 и n_2 — степени полимеризации компонентов. Наблюдается лишь качественное согласие между экспериментальными и рассчитанными величинами, особенно при соотношениях молекулярных масс, значительно отличающихся от единицы.

Влияние ММ на величину и положение $T_{кр}$ исследовано также в системе ПС—ПВМЭ [35]. Однако по этим данным трудно сделать выводы относительно формы бинодали, поскольку интервал температур, в котором они получены, не превышал 20 К, за исключением одного случая, когда этот интервал составлял 70 К и было видно, что бинодали расположены симметрично; при этом отношение $M_1/M_2 \approx 1$.

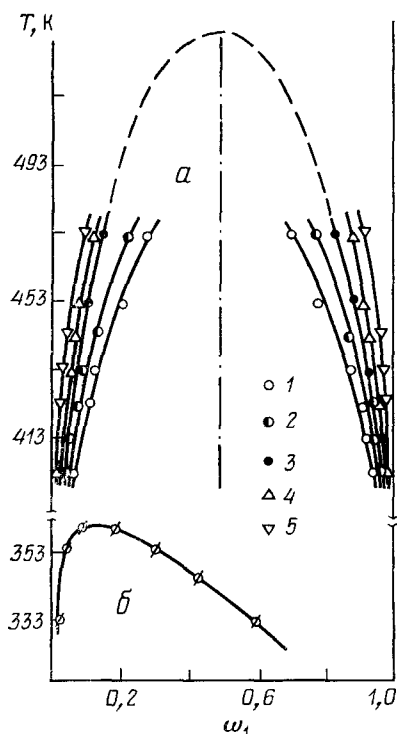


Рис. 4. Диаграммы фазовых состояний систем ПВХ — ПММА (а) и ПВХ — ММА (б); $M_{ПВХ} = 1,4 \cdot 10^5$, значения $10^{-5} \cdot M_{ПММА}$ составляют: 1 — 0,64; 2 — 1,12; 3 — 1,87; 4 — 3,02; 5 — 7,26 [56]

Особый интерес для понимания процессов, происходящих при смешении полимеров, представляет теоретический анализ экспериментальных бинодалей. Для системы ПВХ—ПММА такой анализ проведен в рамках классической теории Флори — Хаггинса — Скотта, усовершенствованной теории Флори и новой теории Флори — Паттерсона [58]. Параметры взаимодействия χ_{12} (табл. 4) рассчитаны по уравнению бинодали из теории Флори — Хаггинса — Скотта

$$\ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) \varphi_2' + n_1 \chi_{12} (\varphi_2')^2 = \ln \varphi_1'' + \left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right) \varphi_2'' + n_1 \chi_{12} (\varphi_2'')^2$$

с учетом экспериментальных значений φ_1 и φ_2 в исследованном интервале температур и молекулярных масс; значения $(\chi_{12})_{кр}$ получены по уравнению:

$$(\chi_{12})_{кр} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{n_1^{1/2}} + \frac{1}{n_2^{1/2}} \right)^2$$

ТАБЛИЦА 4

Значения параметров χ_{12} и $(\chi_{12})_{кр}$ для системы ПВХ — ПММА в зависимости от $M_{ПММА}$ [56, 58]

$10^{-5} \cdot M_{ПММА}$	$10^3 \cdot \chi_{12}$				$10^3 \cdot (\chi_{12})_{кр}$
	413 К	433 К	453 К	473 К	
0,640	2,430	2,280	2,125	2,080	1,640
1,120	1,877	1,714	1,557	1,435	1,130
1,870	1,777	1,520	1,339	1,196	0,834
3,020	1,658	1,381	1,216	1,063	0,645
7,269	1,660	1,274	1,130	0,951	0,434

ТАБЛИЦА 5

Значения χ_H и χ_S для системы ПВХ — ПММА [56, 58]

$10^{-5} \cdot M_{ПММА}$	$10^3 \cdot \chi_H$				$10^3 \cdot \chi_S$	$10^3 \cdot (\chi_H)_{кр}^*$
	413 К	433 К	453 К	473 К		
0,640	3,35	3,20	3,05	3,00	—0,92	2,56
1,120	3,54	3,41	3,22	3,00	—1,67	2,80
1,872	3,82	3,57	3,39	3,24	—2,05	2,80
4,020	3,90	3,62	3,45	3,40	—2,24	2,89
7,269	4,11	3,72	3,58	3,40	—2,45	2,88

* $(\chi_H)_{кр} = \chi_{кр} - \chi_S$

Характерно, что χ_{12} имеют небольшие положительные значения, закономерно изменяющиеся при изменении T и $ММ$. Зависимости χ_{12} от $1/T$ линейны в исследованном интервале температур. При этом χ_{12} практически равен χ_{21} , что указывает на отсутствие концентрационной зависимости этого параметра и закономерно при наблюдаемой симметричности бинодалей. В работах [46, 47] зависимость χ_{12} от $1/T$ использована для термодинамического анализа смесей П—О: определения критических температур, энтальпийного и энтропийного составляющих χ_{12} и др. Линейный характер этой зависимости, найденный для системы ПВХ—ПММА, отклонение постоянной от нулевого значения позволили провести аналогичный анализ для системы П—П. Определены ВКТР (табл. 3), высокотемпературные ветви бинодали (см. штриховую линию на рис. 4, а), χ_H и χ_S (табл. 5).

Проведение такого формального анализа делает возможным оценить вклад каждого параметра в растворимость полимеров. Из табл. 5 следует, что χ_H является убывающей функцией температуры, что и обуславливает наблюдаемое понижение χ_{12} при повышении T . С увеличением $ММ$ значение χ_H возрастает, причем тем в меньшей степени, чем выше T . В критической точке величина $(\chi_H)_{кр}$ практически постоянна и не зависит от $ММ$, за исключением системы с наименьшей $ММ$. Очевидно, это связано с независимостью от $ММ$ параметров растворимости δ в диапазоне исследованных значений $M_{ПММА}$ от $1,12 \cdot 10^4$ до $7,26 \cdot 10^5$. Напротив, χ_S имеют отрицательные значения, которые возрастают по абсолютной величине с ростом $M_{ПММА}$.

Сопоставление термодинамических параметров в табл. 3—5 показывает, что отрицательные значения χ_S должны иметь определенный смысл для систем П—П, характеризующихся ВКТР, поскольку они соответствуют положительной величине некомбинаториальной энтропии ($\Delta S_{некомб} > 0$) и дают дополнительный вклад в свободную энергию смешения. Возрастание их с увеличением $ММ$, вероятно, частично компенсирует характерное уменьшение $\Delta S_{комб}$, связанное с уменьшением числа молекул в единице объема. Конкуренцией этих двух процессов, по-видимому, и объясняется выход на насыщение зависимостей $T_{кр}$ от $ММ$ при приближении к Θ -температуре. Значение Θ -температуры системы ПВХ—

ПММА, найденное по прямой $1/T_{кр} - 1/M^{1/2}$, составляет 588 К; характерно, что она лежит значительно выше $T_{разл}$ полимеров.

Таким образом, очевидно, что отрицательное значение χ_{12} , обеспеченное высоким некомбинаториальным вкладом в энтропию смешения, может иметь место в системах П—П с ВКТР только при температурах, значительно превышающих их химическую стабильность. В этой связи необходимо отметить результаты работы [20]. Для смесей высокомолекулярных ПВХ и ПММА методом нейтронного рассеяния получено отрицательное значение параметра взаимодействия ($\chi_{12} = -0,0044$). Поскольку система ПВХ—ПММА совместима лишь частично (табл. 1, рис. 4, а) и гетерогенна в широкой области составов [13, 59], очевидна справедливость высказанного выше мнения, что термодинамические величины, определенные на образцах с использованием третьего компонента, характеризуют равновесие трехкомпонентной системы П—П—растворитель и не могут служить критериями совместимости бинарной системы П—П при нормальной температуре. Одинаковый порядок (по абсолютному значению) величины χ_{12} , полученной методом рассеяния нейтронов в работе [20], и приведенных в табл. 4 значений [56, 58] заставляет предполагать, что при формировании системы П—П в присутствии растворителя реализуется конформационное состояние макромолекул, идентичное тому, которое должно быть при температуре выше Θ -температуры, и соответствующее неравновесной конформации при температуре эксперимента.

Таким образом, теоретический анализ экспериментальных диаграмм фазовых состояний показал, что фазовое равновесие системы ПВХ—ПММА, характеризующееся ВКТР, существенным образом зависит от ММ одного из компонентов и что эта зависимость качественно хорошо описывается в рамках теории Флори—Хаггинса—Скотта и усовершенствованной теории Флори. Однако такое соответствие имеет место только при соотношениях $M_1/M_2 \geq 1$, причем $M_1 > 10^5$. Показано, что отклонение параметров системы ПВХ—ПММА при $M_{ПММА} = 6,4 \cdot 10^4$ от теории (см. табл. 3, 5) связано с влиянием эффектов свободного объема, не проявляющихся при более высоких значениях M_1 .

Влияние этих эффектов прослежено при анализе температурных зависимостей χ_{12} , рассчитанных по уравнению (1). Вклад члена свободного объема (B) уравнения (1) в общую величину χ_{12} виден из рис. 5, где сопоставлены зависимости (χ_{12}/Mv_1^*) от T (кривая 1), температурная зависимость члена взаимодействия в уравнении (1) (кривая 2) и зависимости χ_{12} от T (кривые 3—7). Можно видеть, что кривые 4—7 симбатны кривой 2, тогда как кривая 3, соответствующая системе с $M_{ПММА} = 6,4 \cdot 10^4$, симбатна кривой 1. Следовательно, взаимная растворимость ПВХ и ПММА при $M_{ПММА} > 6,4 \cdot 10^4$ определяется только взаимодействием компонентов, а при $M \leq 6,4 \cdot 10^4$ заметное влияние оказывает различие свободных объемов. Очевидно, что последнее влияние будет возрастать при уменьшении $M_{ПММА}$ и увеличении разницы между $M_{ПВХ}$ и $M_{ПММА}$. Однако расчеты показали [58], что для появления НКТР выше ВКТР в этой системе (U -образная зависимость χ_{12} от T) необходимо полное превращение одного из полимеров в мономер, что обеспечило бы возрастание τ на порядок и доминирование вклада второго члена уравнения (1) в общую величину ($\chi_{12}/M_1v_1^*$). Аналогичные расчеты выполнены для системы ПС—ПММА; показано, что ВКТР лежит выше $T_{разл}$ полимеров [60].

Хотя анализ подобного рода носит качественный характер и ни в коей мере не заменяет экспериментального исследования совместимости, его использование позволяет объяснить некоторые особенности фазовых равновесий конкретных систем.

В последнее время сделано много попыток [15, 61—64] определить совместимость полимеров (в том числе и ПВХ) со стереорегулярными компонентами. На рис. 6 [58] приведены участки бинодали для системы ПВХ—*изо*-ПММА; видно, что ПВХ и стереорегулярный ПММА (также, как и *а*-ПММА) частично совместимы, фазовое равновесие характе-

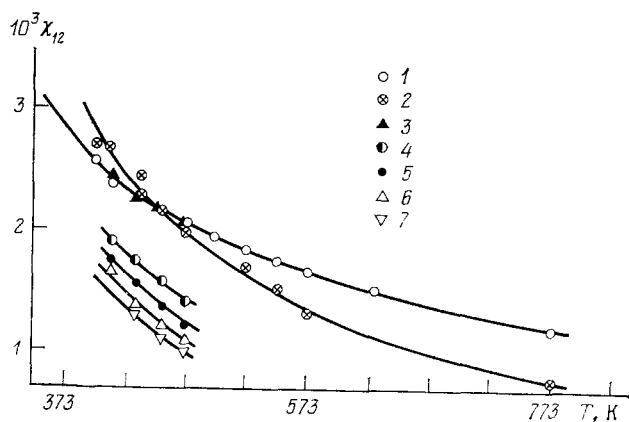


Рис. 5. Температурные зависимости χ_{12} (1) и члена взаимодействия (2), рассчитанных по уравнению (1); 3—7—значения χ_{12} из экспериментальных бинодалей в зависимости от $M_{\text{ПММА}}$ [58]. $M_{\text{ПММА}}$ на кривых 3—7 соответствует значениям 1—5 рис. 4

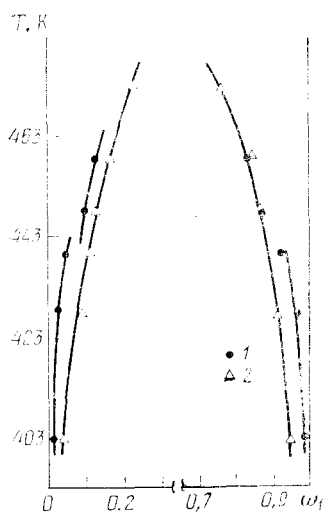


Рис. 6

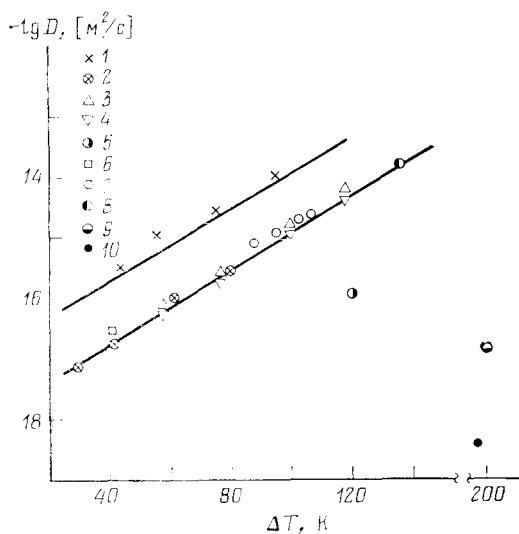


Рис. 7

Рис. 6. Температурные зависимости составов сосуществующих фаз систем ПВХ — *изо*-ПММА (1) и ПВХ — *а*-ПММА (2) с одинаковыми значениями ММ [58]

Рис. 7. Зависимость коэффициентов диффузии D от разности между температурой эксперимента и T_c : 1 — D_{21} для ПВХ — ПММА ($M=6,4 \cdot 10^4$); 2 — D_{21} для ПВХ — ПММА ($M=7,26 \cdot 10^5$); 3 — D_{12} для ПВХ — ПММА ($M=6,4 \cdot 10^4$); 4 — D_{12} для ПВХ — ПММА ($M=7,26 \cdot 10^5$); 5 — D_{21} для ПВХ — *изо*-ПММА ($M=10^5$); 6 — D^* для БСК [69]; 7 — D^* для ПБА; 8 — D^*_{12} для ПС; 9 — D^*_{12} для СИ — НК_{вулк} [66]; 10 — D^*_{12} для СКМВП [70]

ризуется наличием ВКТР; на аморфное равновесие накладываются вторичные процессы (связанные с кристаллизацией или другими структурными превращениями), осложняющие его характер и вид бинодали выше $T_{\text{пл}}$ для *изо*-ПММА. При температуре ниже $T_{\text{пл}}$ *изо*-ПММА менее совместим с ПВХ, чем *а*-ПММА, выше — растворимость *изо*-ПММА в ПВХ заметно возрастает. Общая тенденция фазового равновесия системы ПВХ — *изо*-ПММА, определяемая участками бинодали [58], в целом не противоречит данным других авторов, показывающим ту или иную степень ограниченной совместимости системы при $T < T_{\text{пл}}$, $T_{\text{тек}}$ (температуры текучести) полимеров [15, 62, 64].

IV. ВЗАИМОДИФфуЗИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Исследование коэффициентов диффузии и закономерностей их изменения является необходимым компонентом в изучении смесей П—П, поскольку они наряду с фазовыми диаграммами составляют теоретическую основу для нахождения условий переработки смесей, формирования фазовой структуры материала и оценки ее термодинамической и кинетической стабильности.

Коэффициенты взаимодиффузии (D_v) для ПВХ и ПММА, определенные в интервале температур между T_c и $T_{\text{разл}}$ методом рентгеновского микроанализа, изменяются в пределах от 10^{-14} до 10^{-17} м²/с [54]. В табл. 6 приведены величины D_v , измеренные при 453 К, и энергии активации диффузии (E_D), вычисленные по температурным зависимостям $D_v(T)$. Значения E_D для смесей с *а*-ПММА не зависят от ММ диффузанта и диффузионной среды и в среднем составляют 113 кДж/моль в случае диффузии ПВХ в ПММА (D_{12}) и 134 кДж/моль для диффузии ПММА в ПВХ (D_{21}). Эти значения близки к величинам энергии активации вязкого течения (E_η) компонентов и свидетельствуют о сегментальном характере движения макромолекул в полимерных смесях.

ТАБЛИЦА

Коэффициенты и энергии активации диффузии ПВХ — ПММА [54]

Диффузانت (М)	Диффузионная среда	$10^{15} \cdot D_v$, м ² /с 453 К	E_D , кДж/моль
ПММА (64 000)	ПВХ С-70 (140 000)	3,90	137
ПММА (112 000)	То же	1,40	131
ПММА (187 200)	»	0,50	136
ПММА (302 400)	»	0,21	136
ПММА (726 900)	»	0,09	134
изо-ПММА (100 000)	»	0,43	—
ПВХ С-70 (140 000)	ПММА (64 000)	2,50	113
То же	ПММА (112 000)	1,50	112
»	ПММА (187 200)	1,20	112
»	ПММА (302 400)	1,10	115
»	ПММА (726 900)	1,00	113
»	изо-ПММА (100 000)	0,35	—

Представленные в табл. 6 диффузионные параметры являются достаточно уникальными, и не только потому, что впервые определены для системы ПВХ—ПММА, но также и потому, что в настоящее время параметры диффузии макромолекул в среде себе подобных известны лишь для небольшого числа систем. Так, методом радиоактивных меток и спин-эхо релаксации получены коэффициенты само- и взаимодиффузии полимеров и систем: ПС, сополимер стирола и *n*-бутилакрилата (в работах Бюхе), ПС₁—ПС₂ [65], натуральный каучук (НК), синтетический изопреновый каучук (СКИ) — НК [66], полидиметилсилоксан (ПДМС) [67, 68] и некоторых других [69—72]. Локальными методами, в частности интерференционным микрометодом, изучены некоторые системы в эластичном и расплавленном состояниях — ПИБ — синтетический дивинильный каучук (СКД), ПЭ-атактический полипропилен (*а*-ПП), ПЭ — СКИ и др. [73, 74].

Анализ имеющихся данных показал, что значения D , определенные различными авторами при температурах выше $T_{\text{тек}}$ и $T_{\text{пл}}$, составляют 10^{-12} — 10^{-14} м²/с, а в высокоэластическом состоянии на 3—5 порядков ниже (10^{-15} — 10^{-19} м²/с). Полученные впервые с помощью локального рентгеновского микроанализа D_{12} и D_{21} хорошо согласуются с величинами D , определенными традиционными методами. На рис. 7 приведены температурные зависимости коэффициентов D_{12} и D_{21} для системы ПВХ—ПММА и D^* и D_{12}^* для других систем в приведенных координатах $\lg D$ — ($T - T_c$). Можно видеть, что значения D различных полимеров с близкими ММ укладываются на одной прямой с точностью до 40%. Закономерно, что

исключение составляют D_{12}^* для диффузии СКИ в вулканизированный НК, D_{12}^* для метилвинилпиридинового синтетического каучука (СКМВП), содержащего в боковой цепи полярный компонент, а также D_v для системы ПВХ—изо-ПММА. Очевидно, что механизм диффузионного процесса в системе ПВХ—ПММА аналогичен механизму диффузии других линейных аморфных полимеров — ПС, НК, полибутилакрилата (ПБА) и др. Вероятно, D еще ряда полимеров, таких как полиакрилаты, полиметакрилаты, α -ПП, аморфные каучуки, будут совмещаться с прямыми рис. 7. Отклонений следует ожидать для систем со специфическими свойствами (полярные, кристаллизующиеся, структурированные системы).

Для понимания механизма трансляционного движения макромолекул в системах П—П большое значение приобретают экспериментальные исследования зависимости D от ММ диффузанта и диффузионной среды. Влияние ММ диффузанта при постоянной ММ среды на диффузию ПММА в ПВХ (D_{21}) и влияние изменяющейся ММ диффузионной среды при постоянной ММ диффузанта в случае диффузии ПВХ в ПММА (D_{12}) показано на рис. 8. Можно видеть, что с увеличением ММ диффузанта абсолютные значения D уменьшаются. В диапазоне исследованных ММ и при всех исследованных температурах наблюдается соотношение:

$$D = AM^{-b} \quad (3)$$

где A и b — эмпирические коэффициенты. Коэффициент b является функцией температуры и уменьшается с увеличением T от 1,57 при 413 К до 1,40 при 473 К [54].

Изменение ММ диффузионной среды при постоянной ММ диффузанта приводит к характерной для бинарных систем зависимости $\lg D$ от $\lg M$; график имеет вид вогнутой кривой, описываемой выражением: $\lg D_{12} = \lg D_{12}^\infty + n/M_2$, где n — постоянная, равная $3,5 \cdot 10^4$, а D_{12}^∞ — коэффициент диффузии при $M \rightarrow \infty$. Характерно, что D_{12}^∞ достигается при соотношении $M_{\text{диффузанта}}/M_{\text{среды}} = 1$ и не связан с M_c (молекулярной массой между узлами зацеплений) [54].

Известные теории макромолекулярного движения опираются на представление о хаотически переплетенной структуре аморфного полимера с характерной величиной M_c . Теория Бюхе рассматривает при трансляционном движении макромолекулы потери на трении между участками цепи и учитывает зацепления, тормозящие движение, поскольку одна молекула тащит за собой другие, переплетенные с ней. Теория предсказывает зависимость D от M в степени 3,4. Модели «репитации» де Жена [75, 76] и Эдвардса [77, 78], также учитывающие узлы зацеплений, но рассматривающие движение макромолекул, по-существу, огибающее эти узлы при перемещении по замкнутой «трубке», существенно отличны от модели Бюхе. Согласно [75—78], показатель степени b уравнения (3) должен быть равным 2.

Отметим, что величины b , определенные для системы ПВХ—ПММА, существенно ниже предсказываемых теоретически, хотя ММ компонентов диффузионной пары превышает ММ, соответствующую образованию сетки зацеплений ($M_c(\text{ПММА}) = 3 \cdot 10^4$) и не постоянны, как предсказывается теорией.

То, что сетка зацеплений не влияет на диффузию макромолекул, было отмечено еще в работе [66] при исследовании D_{12}^* в системе СКИ—НК, позже в работе [67] и затем обобщено в [79] при анализе экспери-

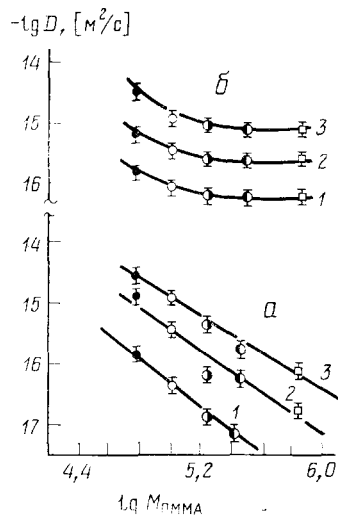


Рис. 8. Зависимость коэффициентов диффузии D_{21} (а) и D_{12} (б) от $M_{\text{ПММА}}$ при 413 (1), 433 (2), 453 (3) К [54]

ментальных данных. Однако дискуссия по этому вопросу продолжается до сих пор [72, 76, 80, 81]. В связи с этим интересно проанализировать имеющийся экспериментальный материал по зависимостям $D=f(M)$. При изучении самодиффузии нормальных парафинов и олигомеров ПЭ получена величина b , равная 1,7. По данным работы [66], D_{12}^* пропорционально ММ в степени 1,3. В [67, 68] исследована самодиффузия ПЭО и ПДМС в широком диапазоне значений ММ; показатель степени b равен 1,7. В том случае, когда изучались парциальные коэффициенты самодиффузии, $b=1$. В работе [65] исследовали D^* и D_{12}^* для ПС; получены значения $b=1$ для $D_{12}^*(M)$ и $b=2$ (2,7) для $D^*(M)$. Величину b оказалось возможным рассчитать также по данным [69] ($D_{\text{вск}}^*$) и [74] ($D_{\text{пп-ски}}$); в первом случае $b=1,65$; во втором $1,2 \div 1,4$.

ТАБЛИЦА 7

Параметр b в уравнении (3) для различных систем П—П [45, 54, 66—71, 74]

Система	D	b	Система	D	b
СКИ — НК	D_{12}^*	1,31	ПЭ*	D^*	1,7
ПС — ПС	D_{12}^*	1,0	ПС	D^*	2 (2,7)
ПДМС — ПДМС	D_{12}^*	1,0	ПДМС	D^*	1,7
ПП — СКИ	D_v	1,2—1,4	БСК	D^*	1,65
ПЭ — СКИ	D_v	1,2			
ПВХ — ПММА	D_v	1,4—1,57			

* Олигомеры.

Таким образом, экспериментальные величины b можно разделить на две группы — определенные по коэффициентам самодиффузии D^* и найденные по парциальным коэффициентам само- и взаимодиффузии D_{12}^* , D_v (табл. 7). Поскольку значения D_v в предельно разбавленных растворах характеризуют трансляционную подвижность полимера в среде другого полимера, то D_v и D_{12}^* близки по физическому смыслу. Для первой группы значения b изменяются от 1,7 до 2, что достаточно хорошо согласуется с теоретически предсказанными [76]. Однако для второй группы b имеет значения от 1 до $\sim 1,6$. Очевидно, что современные теории пока не дают адекватного эксперименту описания трансляционного движения макромолекул в системах П—П, характеризуемого коэффициентами D_v и D_{12}^* . Известны только отдельные попытки объяснить подобные экспериментальные наблюдения смешанным механизмом макромолекулярного движения [81].

Таким образом, экспериментальные исследования смесей ПВХ и ПММА и анализ данных для других систем показали, что тепловая трансляционная подвижность макромолекул в системах П—П в случае аморфных линейных компонентов определяется коэффициентами диффузии $\sim 10^{-15}$ — 10^{-19} м²/с при температуре выше T_c и 10^{-12} — 10^{-14} м²/с выше $T_{\text{тек}}$ (или $T_{\text{пл}}$ в случае кристаллизующихся полимеров); эта подвижность зависит от ММ диффузанта по уравнению (3), причем $b < 2$, и не зависит от ММ среды, если соотношение $M_{\text{диффузанта}}/M_{\text{среды}} \leq 1$. Следует обратить внимание на то, что низкая в целом трансляционная подвижность макромолекул в системах П—П на макроскопической шкале времени, тем не менее достаточно велика в микромасштабе, особенно при температурах выше T_c , т. е. при температуре переработки и реальной эксплуатации многих систем П—П. Это должно быть принято во внимание при рассмотрении некоторых особенностей формирования фазовой структуры полимерных смесей.

У. ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОГЕННЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Смеси на основе ПВХ и ПММА, сформированные из расплава, раствора и другими способами, в интервале температур от комнатной до температур разложения компонентов, являются гетерогенными системами с развитой поверхностью раздела [12, 13, 59, 82]. Это хорошо согласуется с ограниченной взаимной растворимостью полимеров, следующей из диаграмм фазовых состояний (рис. 4, а). Однако результаты косвенных измерений совместимости ПВХ и ПММА (см. табл. 1) свидетельствуют о разногласиях в абсолютных значениях составов сосуществующих фаз, полученных разными авторами.

В связи с этим следует подчеркнуть, что низкая трансляционная подвижность макромолекул и высокая вязкость систем П—П, препятствующие их расслоению на фазы за конечное время эксперимента и приводящие к формированию кинетически устойчивых метастабильных дисперсных структур [83], одновременно обуславливают и способность систем П—П к переохлаждению. Последнее обстоятельство должно приводить к тому, что составы сосуществующих фаз будут колебаться в зависимости от температуры, времени, качества и концентрации растворителя и других специфических условий переработки. При этом специфика трансляционной подвижности в макро- и микромасштабах такова, что диапазон колебаний состава может простираться на большую температурно-концентрационную область: согласно данным табл. 1 и работы [84], состав меняется в пределах от несовместимости до полной взаиморастворимости. Возникает вопрос, не относится ли большинство имеющейся на сегодняшний день информации по совместимости различных систем П—П [16], в том числе и системы ПВХ—ПММА (табл. 1), к реальным материалам, полученным в специфических условиях переработки, а не к равновесным системам П—П. Рассмотрение этого вопроса представляется крайне важным для понимания всей проблемы фазовых равновесий в системах полимер — полимер — от критической оценки методов получения фазовых диаграмм и типа фазовых равновесий систем П—П до стабильности композиционных материалов.

Влияние условий приготовления смесей ПВХ и ПММА на пределы их взаимной растворимости исследовано в работах [13, 59] методом электронной микроскопии (табл. 1). Было показано, что характер дисперсной структуры, а также границы ее проявления зависят от концентрации и скорости испарения растворителя; влияние качества растворителя на величину взаиморастворимости иллюстрирует рис. 2 [22].

Современный уровень развития аналитической электронной микроскопии с применением методов расчета размеров дисперсных фаз и рентгеновского микроанализа для идентификации состава фаз, с одной стороны, а также известные теории массопереноса в дисперсных системах — с другой, позволяют в настоящее время приступить к анализу дисперсной фазовой структуры смесей П—П с позиции кинетики установления фазовых равновесий.

Так, в работе [82] проведено специальное исследование влияния условий получения и температурного отжига на фазовую структуру смесей ПВХ и ПММА в сопоставлении с диаграммами фазовых состояний, полученными в работе [56]. Приготовленные из растворов в циклогексаноне или ТГФ смеси первоначально находятся в состоянии, далеком от фазового равновесия. Рентгеновский микроанализ показал, что составы дисперсионной среды (ПММА) и дисперсной фазы (ПВХ) пересыщены относительно соответствующей кривой растворимости диаграммы, представленной на рис. 4, а. Чем выше скорость испарения растворителя и ниже температура пленкообразования, тем больше отклонения от фазовой диаграммы. Термический отжиг таких образцов при температуре на 30—40 К выше T_c компонентов приводит к дополнительному разделению фаз (рис. 9). При этом состав дисперсных фаз стремится к составу сосуществующих фаз, следующему из диаграммы при данной температуре.

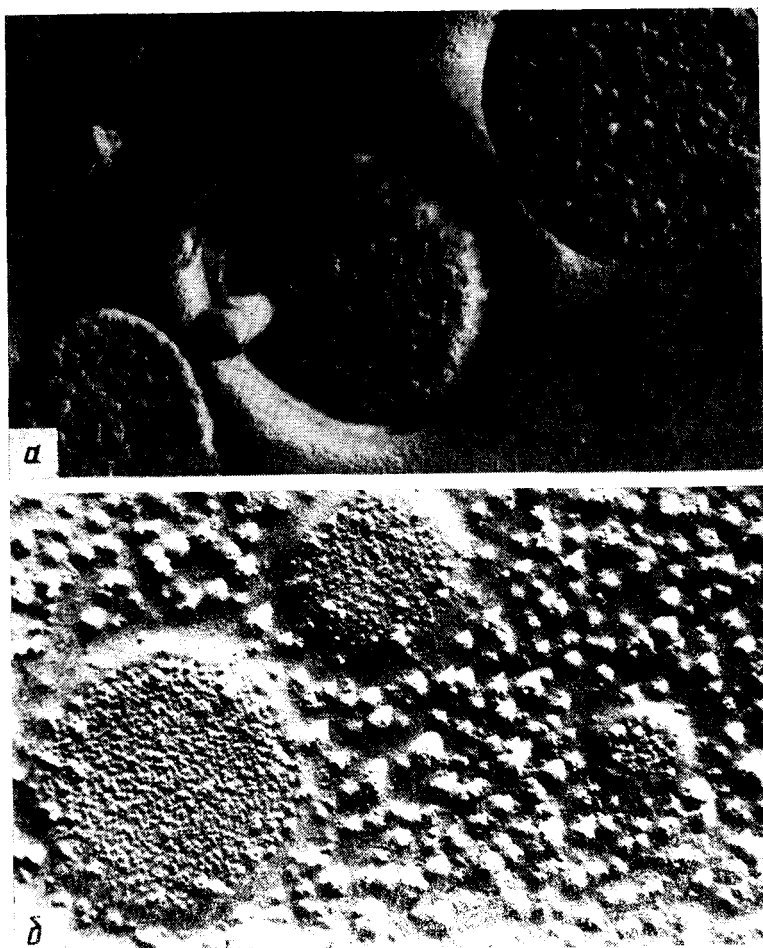


Рис. 9. Микрофотографии системы ПВХ — ПММА (1 : 3), полученной из раствора в циклогексаноне: *а* — до отжига, *б* — после отжига в течение 30 мин при 433 К [82]

Характерно, что увеличение длительности времени отжига не изменяет состава сосуществующих фаз, а сказывается на характере распределения частиц по размерам. Уменьшение концентрации мелкодисперсной фазы и увеличение размера и числа крупных частиц в системе ПВХ—ПММА происходит в соответствии с наблюдаемым для низкомолекулярных систем перераспределением вещества, происходящим в направлении от поверхности малых частиц к частицам больших размеров. Кинетика такого процесса описывается теорией Лифшица — Слезова, согласно которой изменение числа частиц при длительном отжиге определяется уравнением:

$$\frac{dN}{dt} = (2\sigma D c_p V_m / r^*) (RT \partial / \partial r [(r - r^*) N(r, t) / r^2]) \quad (4)$$

где σ — межфазное натяжение, D — коэффициент диффузии, c_p — растворимость при $r \rightarrow \infty$, V_m — молярный объем, r — радиус частицы, r^* — равновесный радиус частицы дисперсионной среды.

Решение этого дифференциального уравнения для гауссова распределения частиц по размерам дается уравнением:

$$N(0) / N(t) = 1 + t / \tau \quad (5)$$

где

$$\tau = 9RT / 8D\sigma V_m^2 c_p r^3(0) \quad (6)$$

Применимость теории Лифшица — Слезова к системам П—П была также показана в работе [85] на примере системы полибутадиен ($M = 1,5 \cdot 10^4$) — полипропиленоксид ($M = 1,5 \cdot 10^3$). Для этой системы по электронномикроскопическим наблюдениям за кинетикой превращения дисперсной фазовой структуры и с использованием уравнений (4)—(6) была получена диаграмма фазовых состояний, характеризующаяся ВКТР.

Таким образом, очевидно, что, наблюдая за кинетикой изменения фазовой структуры полимерных смесей, можно определить растворимость компонентов; и наоборот, зная параметры растворимости и диффузии, с помощью уравнений (4)—(6) можно прогнозировать те изменения, которые будут происходить в дисперсной системе в процессе эксплуатации.

На рис. 10 приведена диаграмма фазовых состояний для системы ПВХ—ПММА и показано положение спинодали, рассчитанной из теории Флори — Хаггинса — Скотта по уравнению:

$$(\chi_{12})_{\text{сп}} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{n_1(\varphi_1)_{\text{сп}}} + \frac{1}{n_2(\varphi_2)_{\text{сп}}} \right]$$

На диаграмме параллельно оси ординат нанесены прямые, соответствующие (по данным различных авторов) пределам растворимости системы, полученным при нормальной температуре, но с использованием растворителя. Сравнение положения этих прямых по отношению к бинадали и спинодали в различных температурных областях демонстрирует те изменения, которые должны происходить в образцах при температурном отжиге, а также причины количественных несоответствий между результатами отдельных авторов.

Можно видеть, что с помощью растворителей формируются дисперсные системы, отвечающие метастабильному состоянию (заштрихованная область между бинадалью и спинодалью) в широком интервале температур. Естественно поэтому, что отжиг таких систем при температуре выше T_c приводит к изменению составов сосуществующих фаз в направлении, определяемом их положением относительно бинадали. Так, полученная из раствора в циклогексаноне (прямая 4 на рис. 10) система первоначально пересыщена относительно равновесных составов сосуществующих фаз, что было показано рентгеновским микроанализом и электронной микроскопией. Отжиг такой системы при 433—443 К приводит к термически индуцированному разделению фаз (рис. 9) и к уменьшению пределов взаиморастворимости ω_1'' и ω_2' , а при 473 К — к их возрастанию и рассасыванию частиц дисперсной фазы [82]. Перемещение ω_1'' и ω_2' вдоль линии составов при отжиге показано на рис. 10 стрелками.

Аналогичное перемещение фигуративных точек на диаграмме фазовых состояний наблюдали при отжиге системы, приготовленной из растворов в ТГФ, ДХЭ, бензоле или после быстрого охлаждения из расплава [22, 50, 56, 82]. Следует заметить, что наблюдаемый нуклеационный распад и рост частиц дисперсной фазы подтверждает первоначальное положение сформированной системы в метастабильной области фазовой диаграммы.

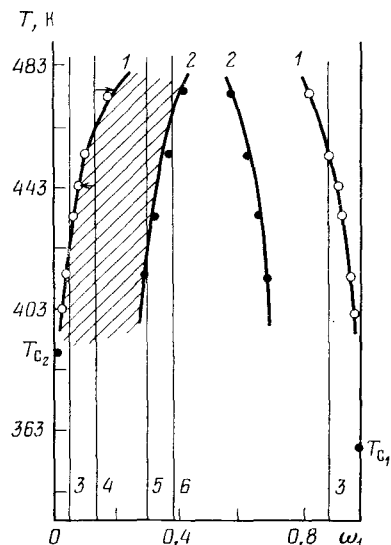


Рис. 10. Диаграмма фазовых состояний системы ПВХ — ПММА: 1 — участки бинадали; 2 — участки спинодали. Вертикальные линии соответствуют пределам совместимости системы, полученной с использованием растворителя по данным: 3 — [13], 4 — [82], 5 — [14], 6 — [15]

Таким образом, диаграмма фазовых состояний определяет общую тенденцию в изменении дисперсной фазовой структуры смеси при термическом отжиге. При этом не всегда термически индуцированное фазовое разделение является признаком НКТР; оно может быть и следствием кинетических процессов установления в системе равновесных составов сосуществующих фаз. Характерно, что в этом случае происходят необратимые изменения фазовой структуры первоначально полученного полимерного материала.

В настоящее время кинетика фазового разделения систем П—П как по спиновальному, так и по зародышевому механизму, изучена крайне мало. Усилия авторов, как это следует из обзора [86] или работы [87], направлены на поиски и выявление условий спиновального или зародышевого механизмов распада систем П—П. Однако вопрос, связанный с изучением кинетики достижения фазовых равновесий при экспериментальном получении бинодальных и спиновальных кривых, остается открытым. Вероятно, именно с этим связано большое количество необъясненных противоречивых данных по совместимости полимеров, так часто обсуждаемых в литературе (см. [15, 16, 59, 94] и др.).

VI. ВЛИЯНИЕ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ НА ВЗАИМОРАСТВОРИМОСТЬ В ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ

Рассмотрение кинетических процессов термораспада, необратимо влияющих на совместимость полимеров, обусловлено по крайней мере двумя причинами. Первая связана со стабильностью фазовой структуры смесей при их получении и эксплуатации, вторая — с самой проблемой построения фазовых диаграмм, поскольку именно низкая термостабильность в сочетании с высокой вязкостью полимеров создает проблему достижения равновесия в условиях изотермического отжига без заметных химических превращений. Это особенно касается смесей, в состав которых входят хлорсодержащие компоненты (ПВХ, ХПЭ и др.), способные к интенсивному дегидрохлорированию уже при $T > T_c$. К настоящему времени получено большое количество данных, причем в большой степени противоречивых (см. гл. II), по совместимости полимеров с участием ПВХ и ХПЭ [31—33, 37, 38], однако специального изучения влияния их термораспада на совместимость с другими полимерами проведено не было. Применение локального рентгеновского микроанализа обеспечило одновременное получение информации о диаграммах фазовых состояний, константах диффузии и параметрах термостабильности хлорсодержащих компонентов, что позволило количественно показать влияние термораспада на характер диаграмм фазового состояния систем ПВХ—ПММА, ХПЭ—ПММА [44, 88].

Кинетические кривые для процесса термораспада ПВХ на ранних стадиях приведены на рис. 11, а. Интервал исследованных времен выбран в соответствии с необходимым для получения равновесных значений ω_1'' и ω_2' . Эти результаты по кинетике распада ПВХ, полученные с помощью рентгеновского микроанализа, находятся в согласии с известными данными различных авторов [89—91].

Из рис. 11 видно, что отжиг при 423—433 К в течение 60 мин и при 443—453 К в течение 30 мин приводит к потере только 0,01 масс. доли Cl. Такое изменение в химической структуре не влияет на общий вид бинодала, характерный для систем с ВКТР. В том случае, если температура или время отжига превышают температуру химического разложения или время индукционного периода распада (например, производится отжиг системы при 493 К в течение 20 мин или при 453 К в течение 60 мин), то происходит уменьшение взаиморастворимости полимеров. Полученные в этих условиях значения ω_1'' и ω_2' придают диаграмме фазовых состояний характер «песочных часов» (рис. 11, б). Однако такое изменение температурной зависимости ω_1'' и ω_2' должно быть объяснено

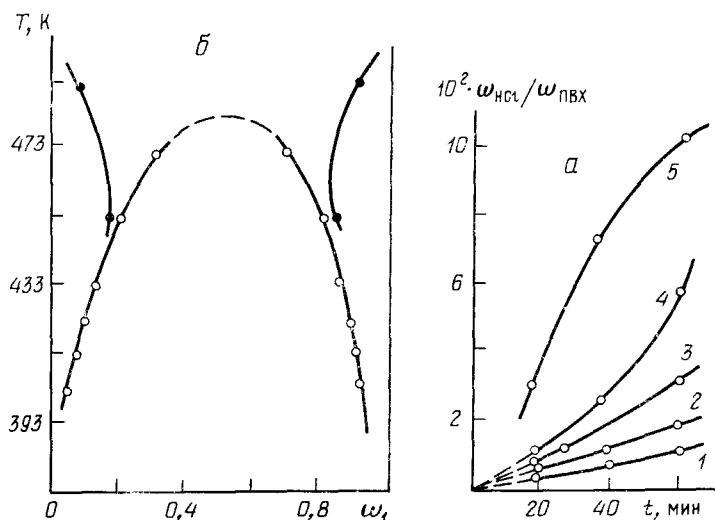


Рис. 11. Кинетические кривые дегидрохлорирования ПВХ при T , К: 1 — 433, 2 — 443, 3 — 453, 4 — 473, 5 — 493 (а) и изменение фазовой структуры системы ПВХ — ПММА после отжига в условиях интенсивного термораспада (темные кружки) (б) [88]

уменьшением взаиморастворимости компонентов при возникновении ненасыщенных сопряженных связей и частичным структурированием ПВХ [89], а не термодинамическими особенностями, как это сделано в работах [32, 33, 92, 94], проводимых на смесях с хлорсодержащими компонентами. Именно интенсивные процессы термораспада, протекающие при определенных значениях T и t , ограничивают возможность получения полной бинодали системы ПВХ—ПММА в работах [42, 56].

Если процессы дегидрохлорирования ПВХ изучены достаточно подробно и показанное на рис. 11, б изменение составов сосуществующих фаз может показаться очевидным, то в случае других хлорсодержащих полимеров, в частности ХПЭ, соотношение между фазовым равновесием и термораспадом оказывается существенно более сложным.

Кривые растворимости системы ХПЭ (62% Cl) — ПММА и кинетические кривые термодеструкции ХПЭ приведены на рис. 12 [44, 88]. Диаграмма фазового состояния носит сложный характер и напоминает известный в металловедении тип диаграмм со «скрытым максимумом», характерный для систем, претерпевающих химические превращения в процессе термического отжига.

Рассмотрим процесс дегидрохлорирования, имеющий место при отжиге системы. Из кинетических кривых (рис. 12, а) следует, что до 428 К дегидрохлорирование протекает с постоянной скоростью вплоть до 80 мин отжига, и потеря HCl из образца ХПЭ составляет не более 0,03 масс. доли. При 439 К наблюдается резкое возрастание скорости отщепления HCl уже при малых временах температурной экспозиции, и потеря HCl в этом случае составляет 0,23 масс. доли. Повышение температуры до 453 К практически не меняет степени дегидрохлорирования по сравнению с 439 К. Таким образом, вначале наблюдается резкое возрастание (при температуре выше 428 К), а затем замедление (выше 439 К) скорости выделения HCl, что связано, вероятно, с повышением общего содержания Cl в образцах и с возникновением ХПЭ большей стабильности [93].

Рассмотрим теперь рис. 12, б и сопоставим его с рис. 12, а. Участки 1 на кривой «состав — температура» показывают возрастание взаимной растворимости ХПЭ и ПММА при увеличении температуры до 428 К. Содержание Cl в ХПЭ в этом случае равно 61%. Скачок на участках 2 при 439 К соответствует изменению содержания Cl в ХПЭ до 39% (участки 2 обозначены на рис. 12, б пунктиром, поскольку процесс протекает необратимо). Увеличение температуры до 453 К при времени отжига

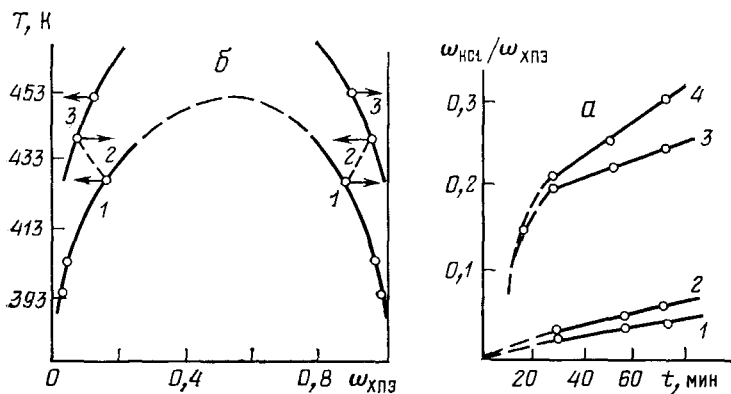


Рис. 12

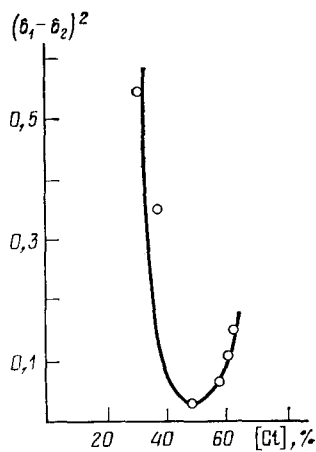


Рис. 13.

Рис. 12. Кинетические кривые дегидрохлорирования ХПЭ при T, K : 1 — 403, 2 — 428, 3 — 439, 4 — 458 (а) и кривые «состав — температура» для системы ХПЭ — ПММА (пояснения см. в тексте) (б) [95]

Рис. 13. Зависимость $(\delta_1 - \delta_2)^2$ от содержания хлора в ХПЭ для системы ХПЭ — ПММА; значения δ рассчитаны по аддитивным вкладам различных атомных групп [95]

25 мин не изменяет содержания Cl в образце, а значения ω_1'' и ω_2' возрастают (участок 3). Из проведенного сопоставления видно, что данная система представляет собой сочетание двух: ХПЭ (61% Cl) — ПММА и ХПЭ (39% Cl) — ПММА. Обе системы, аналогично системе ПВХ — ПММА, характеризуются диаграммами фазовых состояний с ВКТР, но ХПЭ, содержащий 39% Cl, менее совместим с ПММА, чем содержащий 61% Cl. Этот факт хорошо объясняется экстремальной зависимостью величины $(\delta_1 - \delta_2)^2$, где δ_1 и δ_2 — параметры растворимости ПММА и продуктов распада ХПЭ соответственно, от содержания Cl в ХПЭ (рис. 13).

Таким образом, показано, что стабильность хлорсодержащих полимеров и кинетика распада оказывают определяющее влияние на их совместимость с другими полимерами и на характер фазовых диаграмм смесей. При этом экстремальный характер зависимости растворимости от содержания Cl в образце предполагает, что действуют обе тенденции в изменении взаиморастворимости — как в сторону ее уменьшения, так и в сторону возрастания в зависимости от условий термораспада. Так, более медленное разложение ХПЭ, зависящее от исходного ПЭ, условий и степени хлорирования и др., смещает положение ω_1'' и ω_2' на участке 2 рис. 13 в сторону более высоких значений, а более длительный отжиг (при $t > 25$ мин), приводящий к структурированию ХПЭ — в сторону уменьшения ω_1'' и ω_2' . Возможное движение фигуративных точек обозначено на рис. 13 стрелками. Именно сочетание особенностей кинетики термораспада ХПЭ и сложной зависимости растворимости от содержания Cl в полимере позволили получить авторам работ [32, 33] такое разнообразие типов «фазовых равновесий» в пределах одной системы ХПЭ — ПММА: диаграммы типа I, III, V (рис. 1). Полученные в работах [44,

88] результаты показали, что для полного описания систем, содержащих нестабильные компоненты, требуется более сложная модель, учитывающая не только изменение со временем температуры и состава, но и химической структуры системы.

* * *

Таким образом, в обзоре рассмотрены многие специфические явления и свойства, характерные для систем П—П и определяемые в основном неравновесностью их фазовой структуры. Связанная с низкой трансляционной подвижностью и термостабильностью полимеров, неравновесная структура возникает в реальных условиях получения смесей и проявляется в отклонении составов дисперсной фазы и дисперсионной среды от равновесных составов сосуществующих фаз. Она составляет предысторию смесей и оказывает влияние на направление изменения свойств при дальнейшей эксплуатации. Это обнаруживается при экспериментальных исследованиях взаиморастворимости полимеров и лежит в основе многочисленных противоречий в результатах, полученных разными авторами. Рассмотренные в обзоре данные по трансляционной подвижности компонентов полимерных смесей показывают, что для достижения реальных успехов в исследовании равновесных состояний конденсированных систем П—П необходимо отказаться от традиционных интегральных методов в пользу локальных, используемых на микроуровне. В связи с этим представляется перспективным для изучения систем П—П развитие и применение методов аналитической электронной микроскопии. Высокора разрешающие аналитические методы позволяют осуществлять комплексное исследование фазовых равновесий, трансляционной подвижности и процессов термораспада, необходимое как с точки зрения достоверности фазовых диаграмм, так и для практики их использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М.: Химия, 1981.
2. Krause S. *Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, 1972, v. C7, p. 251.
3. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
4. Flory P. J. *Disc. Faraday Soc.*, 1970, № 49, p. 7.
5. Санчес И. В кн.: Полимерные смеси, т. 1/Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981, с. 145.
6. Flory P. J., Eichinger B. E., Orwoll R. A. *Macromolecules*, 1968, v. 1, p. 287.
7. McMaster L. P. *Ibid.*, 1973, v. 6, p. 760.
8. Patterson D., Robard A. *Ibid.*, 1978, v. 11, p. 690.
9. Пол Д. В кн.: Полимерные смеси, т. 1/Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981, с. 11.
10. Шибанов Ю. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982.
11. Каменский А. И., Фодиман И. М., Воюцкий С. С. *Высокомолек. соед.*, 1965, т. 4, с. 696.
12. Разинская И. Н., Радбиль Т. И., Видяйкина П. И., Штаркман Б. П. Там же, 1972, т. 14А, с. 968.
13. Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес Б. С., Шлыкова М. Н. Там же, 1979, т. 21А, с. 1852.
14. Tager A. A., Шолохович Т. И., Цилипоткина М. В. Там же, 1972, т. 14А, с. 1423.
15. Shrer A., de Boer A., Challa J. *Polymer*, 1975, v. 16(3), p. 201.
16. Краузе С. В кн.: Полимерные смеси, т. 1/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, с. 145.
17. Paul D. R., Barlow I. W. *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, 1980, v. C18(1), p. 109.
18. Чалых Т. И., Тазер А. А. *Пластич. массы*, 1982, № 2, с. 15.
19. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. *Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров*. Киев: Наукова думка, 1976, с. 97.
20. Ielenic J. *Macromol. Chem.*, 1979, v. 180, p. 2057.
21. Андреев Н. С., Мазурин О. В., Порай-Кошиц Е. А., Роскоза Г. П., Филипович В. Н. *Явление ликвации в стеклах*. Л.: Наука, 1974.
22. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. *Докл. АН СССР*, 1978, т. 238, с. 144.
23. Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F. *Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 667.
24. Nishi T., Wang T. T., Kwei T. K. *Ibid.*, 1975, v. 8, p. 227.
25. Cowie J. M. G., Saesi S. *Polymer Bulletin*, 1981, v. 6, p. 75.
26. Cruz C. A., Paul D. R., Barlow I. W. *J. Appl. Polymer. Sci.*, 1979, v. 23, p. 589.

27. Bernstein R. E., Cruz C. A., Paul D. R., Barlow I. W. *Macromolecules*, 1977, v. 10, p. 681.
28. Nolley E., Paul D. R., Barlow I. W. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, v. 23, p. 623.
29. Paul D. R., Barlow I. W., Bernstein R. E., Wahrmund D. C. *Polym. Eng. Sci.*, 1978, v. 18, p. 1225.
30. Alexandrovich P., Karasz F. E., McKnight W. I. *Polymer*, 1977, v. 18, p. 1022.
31. Doube C., Walsh D. I. *Ibid.*, 1979, v. 20, p. 1115.
32. Walsh D. I., Shi Lainghe, Chai Zhikuan. *Ibid.*, 1981, v. 22, p. 1005.
33. Walsh D. I., Higgins I. S., Chai Zhikuan. *Ibid.*, 1982, v. 23, p. 336.
34. Тюкова И. С., Андреева В. М., Глазовская Н. А. III Всесоюзн. конф. по термодинамике органических соединений. Тез. докл. Горький, 1982, с. 163.
35. Nishi T., Kwei T. K. *Polymer*, 1975, v. 16, p. 285.
36. Hourston D. I., Hughes I. D. *Ibid.*, 1978, v. 19, p. 1181.
37. Shur Y. I., Ranby B. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1976, v. 20, p. 3105.
38. Friese K. *Plast und Kautsch.*, 1965, B. 12, S. 90.
39. Klein I., Briscoe B. I. *Polymer*, 1976, v. 17, p. 481.
40. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 201.
41. Алиев А. Д. III Всесоюзн. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Тез. докл., ч. 1. Рига, 1977, с. 7.
42. Сапожникова И. Н., Чалых А. Е., Алиев А. Д. Там же, с. 94.
43. Чалых А. Е. *Высокомолек. соед.*, 1975, т. 17А, с. 2603.
44. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 382.
45. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М. Там же, 1978, т. 238, с. 893.
46. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. *Высокомолек. соед.*, 1980, т. 22Б, с. 464.
47. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Там же, 1982, т. 24А, с. 460.
48. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Розенберг Б. А. Там же, 1979, т. 21А, с. 2111.
49. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. *Успехи химии*, 1982, т. 51, с. 1733.
50. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д. *Высокомолек. соед.*, 1979, т. 21А, с. 1664.
51. Чалых А. Е., Алиев А. Д., Рубцов А. Е. Там же, 1983, т. 25А, с. 2217.
52. Price F. P., Gilmore P. T., Thomas E. S., Lourence P. S. *J. Polymer Sci.; Polym. Symp.*, 1978, v. 63, p. 33.
53. Gilmore P. T., Lourence P. S. *Preprints of Short Commun. IUPAC Macro-Mainz*, 1979, v. 2, p. 1086.
54. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. *Высокомолек. соед.*, 1980, т. 22Б, с. 835.
55. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. В сб.: *Композиционные материалы*. Киев, 1980, вып. 7, с. 46.
56. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. *Высокомолек. соед.*, 1981, т. 23Б, с. 169.
57. Кулезнев В. Н. В кн.: *Энциклопедия полимеров*, т. 3. М.: Советская энциклопедия, 1977, с. 434.
58. Сапожникова И. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1983.
59. Разинская И. Н., Батуева Л. И., Штаркман Б. П. *Коллоидн. ж.*, 1974, т. 36, с. 291.
60. Вшивков С. А., Комова Н. А. *Высокомолек. соед.*, 1981, т. 23А, с. 2780.
61. Danesi S., Porter R. S. *Polymer*, 1978, v. 19, p. 448.
62. Roerdink E., Challa G. *Ibid.*, 1978, v. 19, p. 173.
63. Brinne G., Eshuis A., Roerdink E., Challa G. *Macromolecules*, 1981, v. 14, p. 867.
64. Vandershueren I., Janssens A., Ladang M., Niezette J. *Polymer*, 1982, v. 23, p. 395.
65. Kumagai Y., Watanabe H., Miyasaka K., Hata T. *J. Chem. Eng. Japan*, 1979, v. 12, № 1, p. 1.
66. Бреслер С. Е., Захаров Г. М., Кириллов С. В. *Высокомолек. соед.*, 1961, т. 3, с. 1072.
67. Tanner J. E. *Macromolecules*, 1971, v. 4, p. 748.
68. Tanner J. E. *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1975, v. 16, p. 116.
69. Skewis I. D. *Rubber Chem. Technol.*, 1966, v. 39, № 2, p. 217.
70. Шмурак И. Л. *Высокомолек. соед.*, 1971, т. 13Б, с. 818.
71. Скурда В. Д., Стежко А. Г., Азангеев Н. М., Маклаков А. И., Пименов Г. Г. III Всесоюзн. конф. «Диффузионные явления в полимерах», ч. 1. Тез. докл. Рига, 1977, с. 76.
72. Badrus R., Kimmich R. *Polymer*, 1983, v. 24, p. 964.
73. Громов В. К., Васенин Р. М. Докл. АН СССР, 1965, т. 165, с. 347.
74. Никифорова А. В., Чалых А. Е., Зеленев Ю. В. III Всесоюзн. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Тез. докл., ч. 1. Рига, 1977, с. 317.
75. De Gennes P. J. *Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 572.
76. Де Жен П. Иден скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 247.
77. Edwards S. E., Graut I. W. V. J. *Phys., A: Math. Nucl. and Gen.*, 1973, v. 6, p. 1169.
78. Doi M., Edwards S. F. J. *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1978, v. 2, p. 1789.
79. Будтов В. П. *Высокомолек. соед.*, 1973, т. 15Б, с. 4.
80. Будтов В. П. Там же, 1978, т. 20А, с. 2675.
81. Будтов В. П. Доклад на Всесоюзн. совещании «Математические методы для исследования полимеров». Пушино, 1981.
82. Матвеев В. В., Алиев А. Д., Сапожникова И. Н. В кн.: *Полимер-полимерные композиции в народном хозяйстве*. М.: 1981, с. 12.

83. Кулезнев В. Н. Коллоидн. ж., 1983, т. 45, с. 627.
84. Walsh D. I., McKeown L. G. Polymer, 1980, v. 21, p. 1330.
85. Böhm G. G., Lucas K. R., Mayes W. G. Rubber Chem. Technol., 1977, v. 50, p. 714.
86. Квей Т., Уэнг Т. В кн.: Полимерные смеси, т. 1/Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена. М.: Мир, 1981, с. 172.
87. Тюкова И. С. Автореферат дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск-Уральский госуд. ун-т, 1983.
88. Сапожникова И. Н., Чалых А. Е. В кн.: Тезисы Всесоюзн. конф. по применению растворов полимеров в производстве полимерных материалов. Свердловск, 1982, с. 25.
89. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: М.: Химия, 1979.
90. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. Л.: Химия, 1979, с. 12.
91. Пудов В. С. Кинетика и механизм деструкции и стабилизации твердых полимеров. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: ИХФАН СССР, 1980.
92. Chaiz J., Walsh D. I. Macromol. Chem., 1983, v. 184, p. 1459.
93. Ронкин Г. М. Пластич. массы, 1981, № 6, с. 17.
94. Jager H., Voreikamp E. J., Challa G. Polymer Commun., 1983, v. 24, p. 290.
95. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Докл. АН СССР, 1983, т. 270, с. 382.

Институт физической химии АН СССР,
Москва