

УДК 541.64 : 547.458 : 532.77

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ  
ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ**Ташмухамедов С. А., Акбаров Х. И., Тиллаев Р. С.**

Систематизированы и критически рассмотрены данные экспериментов по изучению межмолекулярного взаимодействия в блок- и привитых сополимерах, а также связь между молекулярной структурой и свойствами их растворов. Освещены вопросы, касающиеся мицеллообразования, микроструктуры, конформации и, в особенности, термодинамических свойств растворов привитых сополимеров. Обсуждены закономерности влияния отдельных факторов на свойства растворов привитых сополимеров.

Библиография — 100 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1920
II. Микрофазовое разделение в многокомпонентных системах	1921
III. Особенности поведения привитых сополимеров в растворе	1922
IV. Зависимость термодинамических и конформационных свойств растворов от молекулярной структуры привитых сополимеров	1924
V. Влияние различных факторов на свойства растворов привитых сополимеров	1932

## I. ВВЕДЕНИЕ

Макромолекулы привитых сополимеров, состоящие из двух или более полимерных участков различной природы, химически связанных друг с другом, являются разветвленными, в отличие от статистических и блок-сополимеров, которые имеют линейное строение. Спецификой молекулярного строения привитых сополимеров обусловлено сочетание у них свойств нескольких высокомолекулярных соединений. Свойства привитых сополимеров определяются числом и молекулярной массой привитых ветвей, молекулярной массой основной цепи, их молекулярно-массовым распределением и композиционной неоднородностью макромолекул, а также природой основной цепи и привитых ветвей, степенью их совместимости и конформацией макромолекул в используемых растворителях. Изменяя перечисленные выше параметры, можно регулировать молекулярную и надмолекулярную структуру и придавать им необходимые свойства. Привитые сополимеры, как известно, находят промышленное применение в качестве ударопрочных термоэластопластов, полимерных эмульгаторов и стабилизаторов многокомпонентных полимерных систем, мембран для обратного осмоса и т. д. При разработке таких изделий существенную роль играет двухфазная структура полимеров, обусловленная разделением микрофаз несовместимых компонентов на четко выраженные домены (в твердом состоянии). Степень и природа такого разделения зависит от многих факторов, перечисленных выше. В литературе имеется большое число работ по изучению закономерностей формирования двухфазной структуры блок-сополимеров, легкость образования которой обусловлена линейным строением макромолекул.

Работы, посвященные изучению макромолекулярного взаимодействия в тройных системах, проанализированы в [1—5]. Различным аспектам межмолекулярного взаимодействия в смесях полимеров посвящены работы [6—20]. Анализ литературных данных по изучению микрофазового разделения в блок-сополимерах и влиянию различных факторов на их свойства в растворе и в твердом состоянии сделан авторами работ [1, 21]; кроме того, опубликованы обзорные работы и монографии [22—

34]. Имеющиеся в литературе данные по изучению макромолекулярного взаимодействия в привитых сополимерах требуют систематизации и обобщения. В то же время в последние годы появились новые работы по блок-сополимерам, которые также нуждаются в обобщении.

## II. МИКРОФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Многочисленные публикации по изучению структуры блок-сополимеров [1, 21, 22, 25, 29] позволяют сделать вывод, что несовместимость блоков в блок-сополимерах способствует разделению фаз. Это в свою очередь приводит к образованию микродоменов, которые располагаются в пространстве регулярно и в присутствии растворителя образуют мезофазы. Отмечается [22, 26], что лучшими методами исследования таких систем является малоугловое рентгеновское рассеяние и электронная микроскопия, которые показали, что микродомены имеют форму либо ламелей, либо цилиндров, либо сфер. Такие же выводы в отношении разделения фаз в блок-сополимерах сделаны авторами, исследовавшими микрофазовое разделение методами термомеханики [35—40], сканирующей калориметрии [41, 42] и сорбции [43—45]. Исследования влияния молекулярной структуры блок-сополимеров на микрофазовое разделение показали, что при одной и той же молекулярной массе блок-сополимера с увеличением числа блоков расслоение затрудняется [35], а критическая величина параметра взаимодействия между блоками у «звездообразных» блок-сополимеров ниже чем у линейных [46].

Поскольку процесс микрофазового разделения начинает проявляться на молекулярном уровне, то существенным является вопрос о зависимости конформации макромолекулы от сегрегационного фактора  $\chi_{AB}$ , определяющего как образование, так и стабильность суперкристаллов [8]. В разбавленных растворах блок- и привитых сополимеров при использовании селективных растворителей или при добавлении осадителя к раствору сополимера вследствие внутримолекулярного «высаживания» нерастворимых компонентов происходит мицеллообразование на молекулярном уровне. Различные формы макромолекулярных мицелл блок- и привитых сополимеров в разбавленных и концентрированных растворах приведены в работах [1, 21, 22]. В работах [25, 26, 32—34, 47—54] обсуждаются особенности образования моно- и полимолекулярных мицелл из блок- и привитых сополимеров и рассмотрено влияние различных факторов на процесс мицеллообразования.

Литературные данные по мицеллообразованию блок- и привитых сополимеров не дают возможности ответить на вопрос о том, как влияет молекулярная масса блоков или привитых ветвей на образование моно- или полимолекулярных мицелл. Однако было замечено, что с увеличением числа блоков или привитых ветвей в растворах сополимеров могут образовываться только мономолекулярные мицеллы, поскольку большое количество блоков или привитых ветвей обеспечивает защиту ядра мицеллы, в результате чего становится затруднительным образование полимолекулярных мицелл. Природа растворителя также влияет на процесс образования мицелл: в «хороших» для обоих компонентов сополимера растворителях ухудшается микрофазовое разделение, а в селективных растворителях гетероконтакты между разнородными сегментами сводятся к минимуму и возможность образования моно- или полимолекулярных мицелл резко увеличивается. Эти данные подтверждают тот факт, что с увеличением разности величин параметра термодинамического взаимодействия компонентов сополимера с растворителем  $\chi_{12} - \chi_{13} = \Delta\chi$  (« $\Delta\chi$ -эффект») ухудшается совместимость компонентов, что приводит к микрофазовому разделению в сополимерах и к образованию мицелл.

Мицеллообразование макромолекул блок- и привитых сополимеров является очень важным фактором, так как используя различные системы растворитель — осадитель, можно регулировать тип мицелл, что дает возможность получения «жесткой» или «мягкой» формы полимера [21,

22]. В концентрированных растворах блок-сополимеры образуют упорядоченные мезоморфные фазы, напоминающие лиотропные жидкие кристаллы. В действительности эти микрогетерогенные высокоупорядоченные сегрегированные домены из блоков одного типа являются типичными суперкристаллами [1, 8, 21].

### III. ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

В отличие от блок-сополимеров, привитые сополимеры не склонны к образованию суперкристаллов из-за разветвленной структуры макромолекул и стерических затруднений. Но, несмотря на разветвленную структуру макромолекул привитых сополимеров, в работе [55] показана возможность образования высокоорганизованных структур типа дендритов, что является следствием сильных специфических взаимодействий растворителя с привитым компонентом по типу водородной связи, приводящих к разворачиванию привитых ветвей и созданию в них определенного порядка.

На примере привитых сополимеров поливинилового спирта — поли-2-винилпиридин (ПВС — П-2-ВП), диацетат целлюлозы — полиакриламид (ДАЦ — ПАА) и диацетат целлюлозы — поли-2-винилпиридин (ДАЦ — П-2-ВП) показано [55—57], что с усилением донорно-акцепторных взаимодействий молекул уксусной кислоты с цепями ПАА и П-2-ВП имеет место образование структур типа «лист папоротника» с явно выраженным центром роста, которые становятся более совершенными при увеличении содержания привитого полимера. Это явление довольно редко встречается для привитых сополимеров аморфного типа, поскольку при обычных условиях кристаллизация ДАЦ затруднена вследствие нарушения регулярности строения цепи при замене части ацетатных групп гидроксильными.

Для разбавленных растворов данных сополимеров в уксусной кислоте характеристическая вязкость  $[\eta]$  резко возрастает, превышая значение  $[\eta]$  для исходного полимера в несколько раз. Еще больший эффект такого рода наблюдается для раствора ПВС — П-2-ВП в муравьиной кислоте. Это свидетельствует о наличии сильных взаимодействий молекул растворителя с привитыми цепями, обуславливающих разворачивание привитых цепей и резкое увеличение размеров клубков. Указанием на стабильность такой конформации может служить слабая температурная зависимость вязкости растворов. В растворителях, не имеющих родства к привитым ветвям (например, в ацетоне), значение  $[\eta]$  растворов ДАЦ — П-2-ВП сначала резко уменьшается с увеличением содержания привитого П-2-ВП, а затем почти не изменяется. Разный характер изменения характеристической вязкости растворов привитых сополимеров в растворителях различной природы хорошо объясняется особенностями надмолекулярной структуры и термодинамических свойств растворов. Так например, основным структурным элементом, получаемых из ацетонных растворов ДАЦ — П-2-ВП являются глобулы с нечетко выраженной агрегацией, в отличие от сетчатых структур ДАЦ. Возникновение глобул связано со сворачиванием привитых ветвей сополимера, поскольку П-2-ВП в ацетоне не растворяется. Представления о сильном связывании молекул растворителя привитыми ветвями молекулы сополимера находят отражение в резком возрастании теплот растворения привитых сополимеров ДАЦ — П-2-ВП в уксусной кислоте и в характере изменения параметров взаимодействия Флори — Хаггинса [55—57], которые рассчитаны из изотерм сорбции.

Привитые сополимеры состава поливинилового спирта — поливинилпирролидон (ПВС — ПВП) представляют собой комбинацию водорастворимых полимеров; известно, что они способны вступать в реакцию комплексообразования в результате образования межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами ПВС и карбонильными группами ПВП (что подтверждается большими отрицательными значениями средней свободной энергии смещения ПВС и ПВП [58]). Для

водных растворов ПВС — ПВП показано уменьшение  $[\eta]$  по сравнению с исходным полимером, отсутствие экстремальных точек на графиках температурной зависимости вязкости, а также увеличение  $[\eta]$  при введении диметилформамида в водный раствор [59]. Для таких систем возможность реализации специфических внутримолекулярных взаимодействий определяется способностью растворителя благоприятствовать или, наоборот, препятствовать этим взаимодействиям.

Различия в поведении двух типов макромолекул привитых сополимеров на основе хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ — ПС, ХПВХ — ПВА) можно проследить по характеру изменения  $[\eta]$  их растворов в смешанных растворителях, один из которых является или избирательным, или общим осадителем [56]. Экстремальный характер зависимости вязкости от состава смешанного растворителя, связанный с микрофазным разделением ветвей привитого сополимера, которое обусловлено несовместимостью основной цепи и привитых ветвей, наблюдается только для ХПВХ — ПС [56]. Наблюдаемый экстремальный характер изменения  $[\eta]$  с изменением состава смешанного растворителя для привитых сополимеров ДАЦ — ПВА, триацетат целлюлозы — поливинилацетат (ТАЦ — ПВА), ДАЦ — ПВП, ДАЦ — ПАА объясняется изменением конформационного состояния макромолекул в результате разрушения внутримолекулярных водородных связей.

Обращает на себя внимание различное поведение в смешанных растворителях ацетон — метанол привитых сополимеров ДАЦ — ПВА и ДАЦ — ПВП [56]. Если для системы ДАЦ — ПВА характер изменения вязкости определяется в основном особенностями взаимодействия молекул второго компонента смеси растворителей с основной цепью сополимера, то для системы ДАЦ — ПВП более выражено влияние взаимодействия привитых ветвей с молекулами метанола. Кроме того, для привитых сополимеров ДАЦ — ПВП в изученных бинарных растворителях специфические взаимодействия типа водородных связей возможны для обоих компонентов. К числу таких систем относятся и привитые сополимеры ДАЦ — ПАА, макромолекулы которых содержат гидроксильные и амидные группы. В смешанном растворителе уксусная кислота — вода конформационное состояние макромолекул ДАЦ и ПАА определяется различным характером их взаимодействия с молекулами уксусной кислоты. Поведение привитых сополимеров в системе уксусная кислота — вода сочетает в себе ряд эффектов, присущих гомополимерам, причем обнаружена четкая зависимость этих эффектов от состава. Конформационные изменения макромолекул привитых сополимеров в смешанных растворителях наблюдали и авторы работ [60, 61].

Изменение конформации привитых сополимеров можно также проследить по аномальным изменениям на графике зависимости вязкости их растворов от температуры. Экстремальные точки на температурной зависимости  $[\eta]$  соответствуют конформационному переходу, при котором «сегрегированная» конформация меняется на статистическую. Такие закономерности являются общими для привитых сополимеров, независимо от степени совместимости, причем положения экстремальных точек практически не зависят от состава соответствующих привитых сополимеров [56]. Более того, такие эффекты проявляются даже в условиях сильного взаимодействия (типа водородных связей). В связи с этим представляет интерес система ДАЦ — ПАА — муравьиная кислота, для которой температурная зависимость  $[\eta]$  имеет очень сложный вид [57]. По-видимому, для подобных систем изменение конформации макромолекулы под влиянием температуры может проходить через ряд этапов.

#### IV. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КОНФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

##### 1. Молекулярная структура и конформация привитых сополимеров в растворе

В настоящее время достигнуты большие успехи в области регулируемого синтеза блок- и привитых сополимеров. Однако в литературе имеется мало работ, посвященных изучению молекулярных характеристик, а также термодинамических, гидродинамических и других физико-химических свойств растворов привитых сополимеров. До сих пор не ясно, как влияет молекулярная масса, число привитых цепей и степень совместимости компонентов, составляющих привитой сополимер, а также природа растворителя на их конформационные параметры и физико-химические свойства. Варьируя перечисленные параметры, можно изменять те или иные свойства привитых сополимеров, что дает возможность получать материалы с заранее заданными свойствами. В работах [62—65] исследовано влияние длины привитых ветвей на свойства растворов сополимеров. Для привитых сополимеров ДАЦ — ПС [62, 63] установлено, что во-первых, прививка ПС первоначально уменьшает  $[\eta]$  привитого сополимера по сравнению с исходным ДАЦ, когда молекулярная масса ПС изменяется слабо, а во-вторых, приводит к увеличению  $[\eta]$  растворов в области большого содержания цепей ПС, когда их молекулярная масса резко увеличивается (до  $1,08 \cdot 10^6$ ), т. е. в этой области влияние разветвленности и сегрегации сказывается мало и общее изменение  $[\eta]$  определяется только длиной привитых ветвей. Прямые определения среднеквадратичных радиусов инерции  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  растворов ДАЦ — ПС в изорефрактном для ДАЦ растворителе — пиридине показали, что основной вклад в общий объем макромолекулы привитого сополимера вносят боковые ветви.

На основе измерения светорассеяния растворов ДАЦ — ПС в различных растворителях показано [63], что тетрагидрофуран (ТГФ) лучше взаимодействует с компонентами сополимера. Поэтому значения  $[\eta]$ ,  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  и вторых вириальных коэффициентов ( $A_2$ ) для растворов данных сополимеров в ТГФ больше по сравнению с диметилформамидом (ДМФА). Очень резкое увеличение  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  наблюдается в диоксане, в котором значения  $A_2$  намного меньше, чем в ТГФ и ДМФА; это является следствием ассоциации макромолекул сополимера, о чем свидетельствуют очень высокие молекулярные массы  $\bar{M}_w$ . Следует отметить, что ДАЦ и ПС термодинамически несовместимы [62], и по данным для средней свободной энергии смещения этих полимеров степень их несовместимости в ТГФ намного больше, чем в ДМФА. Следовательно, для этих сополимеров несовместимость компонентов способствует лучшему взаимодействию с растворителем.

Иная картина наблюдается для привитых сополимеров ДАЦ — ПВП, где эффекты разветвленности и сегрегации обуславливают особенности гидродинамических свойств их растворов [64].

В работе [65] исследованы термодинамические и конформационные свойства привитых сополимеров ТАЦ — ПММА, синтезированных методом безобрывной радикальной полимеризации [66], который позволяет регулировать молекулярную массу и число привитых ветвей. Установлено, что с увеличением числа привитых ветвей значения  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  для сопоставимых молекулярных масс привитых ветвей и значения  $A_2$  возрастают. Резкое увеличение молекулярной массы привитых ветвей приводит к росту значений  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ , тогда как  $[\eta]$  изменяется мало. Значение  $[\eta]$  привитых сополимеров очень чувствительно к изменению числа привитых ветвей и резко возрастает с их увеличением. Следует отметить однотипный характер изменения  $[\eta]$ ,  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  и  $A_2$  растворов сополимеров с увеличением молекулярной массы привитых ветвей.

Прививочная полимеризация в присутствии солей Со(III), позволяющего регулировать параметры процесса, проведена в работе [67]. Мо-

лекулярные параметры привитых сополимеров ТАЦ с поли-2-метил-5-винилпиридином (ПМВП) изменяются в зависимости от условий полимеризации:  $M_{\text{сop}}$  — от  $1,1 \cdot 10^5$  до  $4,45 \cdot 10^5$ ;  $M_{\text{ТАЦ}}$  — от  $7,5 \cdot 10^4$  до  $3,2 \cdot 10^5$ ;  $M_{\text{ПМВП}}$  — от  $6,0 \cdot 10^3$  до  $8,0 \cdot 10^4$ . Несмотря на то, что среднее число звеньев основной цепи между соседними ветвями меняется в широких пределах от 45,0 до 712,0, число привитых ветвей возрастает всего до 5,8. Это связано с тем, что параллельно с привитой полимеризацией развиваются окислительные процессы, приводящие к снижению  $M_{\text{ТАЦ}}$ .

Молекулярные характеристики, гидродинамические, термодинамические и конформационные свойства сополимеров ТАЦ — ПМВП изучены в работах [67, 68]. Характеристическая вязкость привитых сополимеров существенно зависит от их молекулярной структуры, поскольку последняя определяет степень разветвленности. Интересно сравнить зависимость  $[\eta]$  от  $M_{\text{сop}}$  с аналогичными данными для ТАЦ. Увеличение  $[\eta]$  для ТАЦ при переходе от метилхлорида к муравьиной кислоте вызвано изменением конформации молекул из-за специфического взаимодействия с растворителем. Аналогично  $[\eta]$  изменяется и в случае сополимеров ТАЦ — ПМВП; при этом величина  $[\eta]$  для сополимера больше, чем для ТАЦ с той же молекулярной массой. Можно предположить, что несовместимость ТАЦ и ПМВП в указанных растворителях приводит к особой конформации макромолекул сополимера, характер которой зависит от качества растворителя. Различие в поведении смеси гомополимеров и их привитых сополимеров может служить доказательством с одной стороны, акта прививки, обуславливающего во многих случаях ухудшение растворимости привитых сополимеров с увеличением молекулярной массы привитых ветвей, а с другой — может свидетельствовать о влиянии природы растворителя на термодинамические свойства. Влияние природы растворителя в этом случае настолько сильно, что различаются даже знаки средней свободной энергии смешения полимеров для привитых сополимеров и их смесей [68].

В работах [63, 65, 69, 70] определены константы  $K$  и  $a$  уравнения Куна — Марка — Хаувинка для привитых сополимеров. Обращает на себя внимание малая величина показателя степени экспоненты  $a$ , что свидетельствует о слабом термодинамическом взаимодействии сополимера и растворителя и об отсутствии протекаемости макромолекул сополимера молекулами растворителя. Если исследованные в работах [69, 70] привитые сополимеры имели гребнеобразное строение, то структура макромолекул привитых сополимеров, исследованных в [63, 65], должна быть звездообразной, поскольку молекулярные массы боковых ветвей очень велики и намного больше молекулярной массы основной цепи. Поэтому низкие значения показателя экспоненты  $a$  для данных сополимеров с несовместимыми компонентами может быть следствием не столько разветвленности, сколько глобулярной формы макромолекул, преимущественно за счет длинных боковых ответвлений: для длинных привитых ветвей возрастает вероятность их избирательного взаимодействия между собой с образованием микрообластей одинаковой химической природы.

Возможным подтверждением сказанному выше относительно преобладающего влияния длинных привитых ветвей на конформацию, является уменьшение значений  $A_2$  с повышением температуры раствора сополимера ДАЦ — ПС в ДМФА, что в свою очередь подтверждается данными по исследованию диаграмм состояния и сорбционных свойств, приведенных в работе [62]. Другими словами, раствор ДАЦ — ПС в ДМФА имеет верхнюю и нижнюю критические температуры растворения, причем область растворимости является крайне ограниченной, тогда как исходные ДАЦ и ПС не расслаиваются ни при охлаждении, ни при нагревании. Следовательно, даже в хороших растворителях имеют место предпочтительные взаимодействия химически однородных сегментов, способствующие образованию микрогелей, и как следствие, осаждению привитого сополимера.

## 2. Особенности фазового равновесия в растворах привитых сополимеров

Особенность структуры привитых сополимеров, состоящих из звеньев химически разнородных компонентов, позволяет предположить, что критические явления в их растворах протекают несколько по-иному, чем это наблюдается у гомополимеров. При этом основную роль здесь должны играть процессы сегрегации или внутримолекулярного фазового разделения, обусловленные несовместимостью полимерных компонентов привитого сополимера. Поэтому структура и конформационное состояние макромолекул привитого сополимера в растворе могут оказывать специфическое влияние на фазовое равновесие, вследствие чего, в конечном счете, наблюдается их отличие от свойств соответствующих исходных полимеров.

Из полученных в работах [62, 71] фазовых диаграмм растворов ДАЦ — ПС в ТГФ, эпихлоргидрине, диоксане и ДМФА следует, что характерной особенностью растворов ДАЦ — ПС является наличие во всех растворителях нижней критической температуры растворения (НКТР) первого типа (по классификации Тагера), обусловленных сильными межмолекулярными связями между компонентами в растворе, которые разрушаются при нагревании. Очевидно также, что за редким исключением следует ожидать улучшения растворимости сополимеров ДАЦ — ПС при комнатных и низких температурах, что связано с влиянием разветвленности сополимеров.

При сравнении НКТР для раствора ДАЦ в ТГФ и таковой для ДАЦ — ПС [62, 71] наблюдаемые отличия проявляются не только в значении критической температуры растворения и ее типе, но и в характере самого фазового перехода в системе. Фазовое расслаивание в растворах ДАЦ — ПС проявляется в образовании частиц полимерной фазы в виде своеобразных блочных образований, приводящих как бы к «вытеснению» растворителя из раствора и к фазовому переходу в системе. За температуру расслаивания в этом случае принимается температура появления первых признаков частиц полимерной фазы. В случае гомополимеров этому обычно предшествует возникновение мутности раствора (критическая опалесценция), что для привитых сополимеров не наблюдалось. Анализ фазовых диаграмм исследуемых систем показывает, что растворимость ДАЦ — ПС является не только функцией температуры, но и композиционного состава сополимера [72], что является общим для всех исследованных растворителей. Однако с увеличением содержания ПС в сополимере непрерывного ухудшения растворимости не наблюдается. Доказательством этой интересной особенности служит довольно резкое улучшение растворимости образца ДАЦ — ПС с содержанием 77,4% ПС во всех исследуемых растворителях по сравнению с сополимерами с меньшим содержанием ПС [72]. Еще одним примером такого поведения привитых сополимеров в растворе являются исследованные в работе [65] привитые сополимеры ТАЦ — ПММА, на термодинамических свойствах которых мы ниже подробно остановимся.

Известно, что воздействие высокого давления на растворы гомополимеров способствует сдвигу НКТР в область более высоких температур, а верхних критических температур растворения (ВКТР) — в область более низких, т. е. ухудшает взаимную растворимость в системе полимер — растворитель. В работе [73] проведен анализ литературных данных по изучению влияния давления на фазовое равновесие и термодинамические параметры растворов гомополимеров. В отношении изучения фазового равновесия в зависимости от давления в блок- и привитых сополимерах в литературе имеются лишь немногочисленные сведения. В качестве примера можно привести исследования растворов привитых сополимеров ДАЦ — ПС в ТГФ [74]. Согласно полученным данным, применение давления порядка 20—200 бар способствует улучшению растворимости ДАЦ — ПС. Однако для привитого сополимера с большим содержанием ПС, характеризующегося худшей растворимостью,

требуются более высокие значения давления, чтобы перевести его в раствор; это является следствием структурных особенностей исследуемых привитых сополимеров.

### 3. Термодинамическое исследование фазового равновесия в растворах привитых сополимеров в свете теории Пригожина — Паттерсона

Теория Пригожина — Паттерсона [75, 76] является развитием термодинамической теории Пригожина — Флори [77, 78]. Применимость теории Пригожина — Флори, которая описывает системы жидкость — жидкость, к полимерным растворам показана в ряде работ [79—82], в которых для некоторых полимерных систем рассчитаны термодинамические функции в приведенных величинах. Выражение, которое дается теорией Пригожина — Флори для параметра взаимодействия  $\chi_1$ , имеет вид

$$\chi_1 = \left(-\frac{U}{RT}\right)v^2 + \left(\frac{C_p}{2R}\right)\tau^2 \quad (1)$$

где  $U$  — конфигурационная энергия или энергия испарения растворителя;  $v$  — параметр, относящийся к энергии когезии и сегментному размеру компонентов;  $C_p$  — конфигурационная теплоемкость растворителя, которая с повышением температуры возрастает и стремится к бесконечности при приближении к критической температуре перехода из жидкости в пар;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\tau$  — структурный параметр, который характеризует различие в свободных объемах полимера и растворителя и может быть вычислен по формуле  $\tau = 1 - T_1^*/T_2^*$ , где  $T_1^*$  и  $T_2^*$  — характеристические температурные параметры приведения для растворителя и полимера соответственно.

Использовать параметр взаимодействия  $\chi_1$  в этом выражении для характеристики смещения полимера с растворителем, в том числе и в области фазового состояния, крайне сложно. Поэтому заслуживает внимания модифицированная теория Паттерсона [75, 76], который, применив принцип Ван-дер-Ваальса об объемной зависимости конфигурационной энергии жидкостей (на что указывал в свое время еще Флори [78]) и выразив все величины, входящие в уравнение (1), через приведенный объем растворителя, получил иное выражение для критического параметра взаимодействия:

$$\chi_{1,кp} = \frac{c_1 v^2}{1 - \bar{V}_1^{-1/3}} + \frac{c_1 \tau^2}{2 [(4/3) \bar{V}_1^{-1/3} - 1]} = \frac{1}{2} [1 + r^{-1/2}]^2 \quad (2)$$

где  $\bar{V}_1$  — приведенный объем растворителя;  $c_1$  — число степеней свободы молекулы растворителя;  $v^2$  и  $\tau^2$  — температурно-независимые параметры, или, в терминах теории Паттерсона [76],  $c_1 v^2$  — фактор, зависящий от химической природы растворителя и полимера,  $c_1 \tau^2$  — структурный фактор;  $r$  — число сегментов полимера в макромолекуле. Подобно уравнению (1), первый член уравнения (2) вносит вклад в изменение  $\chi_1$  с понижением температуры и предсказывает ВКТР, второй — с повышением температуры и предсказывает НКТР. Согласно теории, для систем, имеющих идентичное химическое строение,  $v^2 = 0$  или очень близко к нему, и в этом случае параметр  $\chi_1$  определяется только структурным членом. Уравнение (2) тогда имеет только один корень [76]

$$\bar{V}_1^{-1/3} = 3/4 (1 + c_1 \tau^2 Q) \quad (3)$$

где  $Q = [1 + r^{-1/2}]^{-2}$ . Для систем, в которых полимер и растворитель различаются по химическому строению, теория предсказывает величины значений ВКТР и НКТР. Таким образом, рассчитывая молекулярные параметры, входящие в уравнение (2), можно количественно охарактеризовать процесс смещения полимера с растворителем с изменением температуры.



В выражении Флори [80] величина  $r$  определяется отношением молярных объемов полимера и растворителя в приведенном виде, т. е.  $V_2^*/V_1^*$ , а  $\bar{V}_1$  вычисляется из уравнения

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^{-1} (1 - \bar{V}_1^{-1/3}) = T/T_1^* \quad (4)$$

где  $\bar{V}_1$  — приведенный объем растворителя, который можно рассчитать по формуле

$$\bar{V}_1 = \left[ \frac{\alpha_1 T}{3(1 + \alpha_1 T)} + 1 \right]$$

$T$  — критическая температура, определенная экспериментально;  $\alpha_1$  — коэффициент термического расширения растворителя.

Принцип теоретического анализа приведенных температур заключается в том, что строят два графика: первый — зависимости  $\bar{T}_1$  от  $\bar{V}_1^{-1/3}$  по уравнению (4), где  $T_1^* = T/T_1^*$ , а  $T_1^* = T\bar{V}_1/(1 - \bar{V}_1^{-1/3})$ , второй — зависимости  $\chi_{1,кр}$ ,  $c_1 v^2$  и  $c_1 \tau^2$  от тех же значений  $\bar{V}_1^{-1/3}$ , причем интервалы значения параметров  $c_1 v^2$  и  $c_1 \tau^2$  берут из литературных данных [76]. Основная трудность состоит в выборе подходящих значений параметров  $c_1 v^2$  и  $c_1 \tau^2$ , которые должны удовлетворять теоретическим данным уравнения (2). Точки, полученные пересечением горизонтальных линий при данных значениях  $\chi_{1,кр}$  и соответствующих им подходящих значениях  $\bar{V}_1^{-1/3}$ , дают температурную зависимость  $\chi_1$ , которая описывается уравнением (2). По уже полученным таким образом теоретическим значениям  $\bar{V}_1^{-1/3}$  рассчитывают  $\bar{T}_{1,теор}$ . Для сравнения экспериментальных и теоретических значений  $\bar{T}_1$  сдвигают температурные оси так, чтобы эти данные совпали.

В работе [83] показана применимость теории Пригожина — Паттерсона для описания фазового равновесия растворов полярных жесткоцепных полимеров сополимерного характера: ДАЦ в ТГФ и ТАЦ в метилхлориде (МХ). Для первой системы обнаружены НКТР и ВКТР, для второй — ВКТР. В случае системы ДАЦ — ТГФ сдвиг теоретической оси при ВКТР составляет  $12^\circ$ , НКТР —  $55^\circ$ , а для ТАЦ — МХ он соответствует  $1,5^\circ$ . Такое существенное различие экспериментальных и теоретических данных в области НКТР является следствием того, что процессы зарождения новой фазы, заключающиеся в структурировании и агрегации макромолекул полимера и переходе гомофазных флуктуаций в гетерофазные, размеры которых с температурой изменяются, подготавливаются еще в области, далекой критической температуры растворения. Для систем, обладающих обоими типами критических температур растворения, температурная зависимость  $\chi_1$  имеет точку экстремума, которая может быть ниже или выше идеального значения  $\chi_1 = 0,5$ . Координаты этой точки определяют, зная предельное значение параметра  $c_1 v^2$  для случая, когда при увеличении молекулярной массы полимера значения ВКТР и НКТР сближаются и могут быть даже равны, образуя так называемую форму «песочных часов» [76].

Это означает, что когда молекулярная масса больше некоторого критического значения, средние части верхней и нижней ветвей фазовых диаграмм сливаются, т. е. появляется такой интервал значений составов, при котором система не может существовать как однофазная ни при каких температурах. В этом случае значение точки минимума для  $\chi_1$  вычисляется из уравнения

$$\bar{V}_1^{-1/3} = \frac{7}{8} + \frac{3}{8} (c_1 \tau^2 - c_1 v^2) Q \quad (5)$$

где  $Q$  принимает значение, близкое к 1 при  $M \rightarrow \infty$ . Вычисленные таким образом предельные значения  $c_1 v^2$  равны 0,0255 для ДАЦ — ТГФ и для 0,01845 ТАЦ — МХ, и коррелируют с графиком  $\chi_1$  от  $\bar{V}_1^{-1/3}$  и температурной его зависимостью [83].

Следует отметить, что разделение параметра взаимодействия  $\chi_1$  по теории Паттерсона на молекулярные параметры имеет важное значение для понимания изменения смешиваемости полимерных растворов в зависимости от температуры. Полученная в работе [83] температурная

зависимость этих параметров по уравнению (2) характеризуется различной их ролью в  $\chi_1$ , где преобладающим вкладом является его член  $c_1\tau^2$ , приводящий к расслаиванию систем при высоких температурах. По-видимому, это является отличительным признаком растворов ацетатов целлюлозы, которые вследствие специфических особенностей характера своей структуры обуславливают сложное межмолекулярное взаимодействие с растворителем.

Аналогично гомополимерам, с увеличением молекулярной массы привитого сополимера значения критических температур растворения сближаются друг с другом, т. е. наблюдается обычная картина ухудшения растворимости с ростом молекулярной массы [74]. Пользуясь допущением, что образец ДАЦ — ПС, характеризующийся содержанием 77,4% ПС и очень большой длиной привитой цепи ( $\bar{M}_n = 1,086 \cdot 10^6$ ), с некоторым приближением можно условно рассматривать как гомо-ПС, авторы работы [74] сделали попытку применить к нему теорию Пригожина — Паттерсона [75, 76].

Изучение фазовых диаграмм растворов фракций ДАЦ — ПС в тетрагидрофуане и диметилформамиде показало [74], что такой подход к количественному описанию фазового равновесия растворов привитых сополимеров вполне приемлем. Увеличение теоретических значений приведенных критических температур по сравнению с экспериментальными позволяет рассматривать это как следствие наличия в растворах привитых сополимеров НКТР первого типа, тогда как теория предусматривает наличие в полимерных системах НКТР второго типа. Тем не менее, рассчитанная температурная зависимость параметров, входящих в уравнение Паттерсона, в случае растворов ДАЦ — ПС представляет собой типичную картину изменения фазового состояния полимерных растворов с изменением температуры (рис. 1). Исследуемая система характеризуется определенными значениями структурного ( $c_1\tau^2$ ) и химического ( $c_1v^2$ ) параметров, которые удовлетворяют теоретические данные уравнения Паттерсона  $\chi_{1,кр} = \frac{1}{2}[1+r^{-1/2}]^2$ . При определенных значениях  $\chi_{1,кр}$  и им подходящих  $\bar{V}_1^{-1/3}$  получены точки, дающие температурную зависимость  $\chi_1$ , которая и описывается уравнением (2). Значение  $\chi_1$  в любой точке температурного диапазона описывает поведение системы в зависимости от степени взаимодействия полимера с растворителем. Согласно данным расчетной зависимости этих параметров от температуры, привитой сополимер в различной степени взаимодействует с применяемыми растворителями [74]. Этот вывод основывается не только на данных о критических температурах растворения, но и на анализе характера влияния природы растворителя на смешиваемость с полимером.

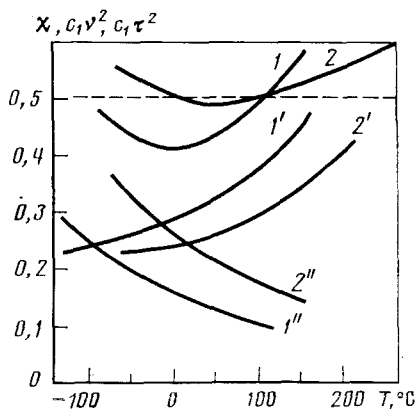


Рис. 1. Температурная зависимость параметра взаимодействия  $\chi_1$  (1, 2) и молекулярных параметров  $c_1\tau^2$  (1', 2') и  $c_1v^2$  (1'', 2'') уравнения (2) для систем [74]: 1, 1', 1'', — ДАЦ—ПС—ТГФ; 2, 2', 2'', — ДАЦ—ПС—ДМФА

#### 4. Связь между типом критической температуры растворения и знаками термодинамических параметров смешения в растворах привитых сополимеров

Согласно предсказаниям термодинамики, системы, обладающие НКТР, должны характеризоваться отрицательными значениями энтальпии и энтропии смешения. Для систем же, которые обладают ВКТР и НКТР, должно иметь место уменьшение значений (т. е. увеличение абсолютных значений отрицательных величин) энтальпий и энтропий сме-

шения. Как показывает изучение температурной зависимости сорбции паров дихлорэтана привитыми сополимерами ЭПВХ—ПС [84], с возрастанием температуры данная система становится неустойчивой, что проявляется в уменьшении по абсолютной величине отрицательных значений свободной энергии ( $\Delta g^m$ ) и свидетельствует об ухудшении качества растворителя. Полученные данные [84] по температурной зависимости свободной энергии использованы для расчетов энтальпий и энтропий смешения. Они отрицательны во всей изученной области температур и концентраций, и с повышением температуры уменьшаются по абсолютной величине.

Сопоставление результатов, полученных для исходного полимера и привитых сополимеров, показывает, что акт прививки приводит к ухудшению сродства растворителя к привитому сополимеру и к ограничению области существования гомогенного раствора; это выражается в уменьшении теплот растворения, свободной энергии и появлении НКТР на диаграммах смешения. Для привитых сополимеров ДАЦ, привитые ветви которых имеют различную химическую природу, в изменение сродства растворителя к привитому сополимеру существенный вклад вносит изменение энтальпийного члена химического потенциала. Так, привитые сополимеры ДАЦ—ПВА растворяются в ацетоне, который является общим растворителем компонентов сополимера, с меньшим тепловым эффектом, чем исходный полимер [85], и с увеличением содержания привитого ПВА в сополимере теплота растворения резко падает.

Исходя из того факта, что взаимодействие привитых ПВА ветвей с ацетоном почти атермическое, можно полагать, что наблюдаемое уменьшение величин тепловых эффектов указывает не только на ослабление энергетического взаимодействия полярных групп основной цепи сополимера с молекулами растворителя, но и на изменение структуры привитого сополимера с ростом количества прививаемого полимера. На это указывают также данные по сорбции [86], из которых следует, что при увеличении доли цепей ПВА в составе привитого сополимера сорбционная способность уменьшается по отношению не только к ацетону, но и к метанолу, хотя в последнем случае, казалось бы, следовало ожидать увеличения сорбции, так как метанол является селективным растворителем для ПВА. Как показывают данные измерений удельных объемов [86], растворение ДАЦ и ДАЦ—ПВА в ацетоне сопровождается уменьшением объема, т. е. соблюдается критерий НКТР, имеющий место для данной системы в области высоких температур. Меньшая величина сжатия для растворов привитого сополимера, чем для ДАЦ, является следствием более плотной упаковки привитого сополимера.

Известно, что сжатие, наблюдающееся в растворах, часто является причиной отрицательного вклада в теплоту и энтропию смешения. Согласно полученным данным [86], в системе ДАЦ—ацетон величины  $\Delta g^m$  с повышением температуры становятся менее отрицательными, как это предсказывается термодинамикой для систем, обладающих НКТР. Для ПВА термодинамические функции положительны и возрастают с увеличением температуры. Оказывается, что поведение привитых сополимеров определяется наличием привитого компонента, при этом положительные значения энтальпии и энтропии смешения убывают с ростом температуры. Несоответствие между типом критической температуры растворения и знаками  $\Delta H^m$  и  $\Delta S^m$  для растворов ДАЦ—ПВА обусловлено резким различием в термодинамических свойствах основных и привитых ветвей сополимера, обуславливающих их несовместимость.

При изучении привитых сополимеров ДАЦ—ПВП и ДАЦ—ПАА также обнаружено [64, 87], что изменение их растворимости определяется в основном изменением энергетической составляющей химического потенциала. Анализ экспериментальных данных показывает, что это положение является общим для привитых сополимеров ДАЦ, в растворении которых превалирующую роль играет энергетический фактор.

## 5. Теория Флори — Хаггинса и метод Тагер в изучении термодинамических свойств многокомпонентных систем

Межмолекулярные взаимодействия в растворах привитых сополимеров могут быть оценены с применением теории Флори — Хаггинса на основе расчета параметра Флори — Хаггинса  $\chi'_{12}$  по уравнению Скотта [88]. В [7] проанализированы опубликованные в литературе работы по определению параметра  $\chi'_{12}$  для привитых сополимеров. Но в этих работах не исследовано влияние длины и числа привитых ветвей на значение параметра  $\chi'_{12}$ . В этой связи представляют большой интерес работы [65, 89, 90], в которых четко показано различие в поведении смесей полимеров и привитых сополимеров ТАЦ и ПММА с различной молекулярной структурой (рис. 2).

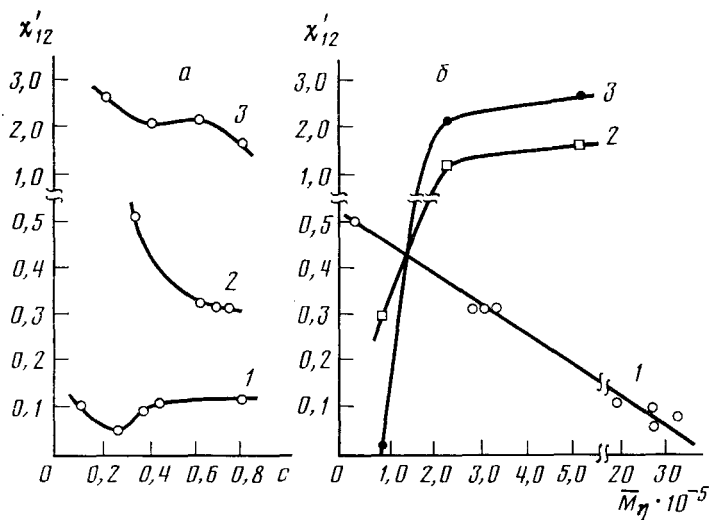


Рис. 2. Зависимость параметра взаимодействия полимер — полимер — растворитель  $\chi'_{12}$  от содержания  $c$  (а) и от молекулярной массы ПММА (б) в метиленхлориде [65]: а — привитые сополимеры ТАЦ—ПММА, имеющие высокие значения  $\bar{M}_n$  привитых ветвей ( $1,95 \cdot 10^6$  —  $3,30 \cdot 10^6$ ) (1); привитые сополимеры ТАЦ—ПММА с относительно короткими привитыми ветвями ( $3,30 \cdot 10^4$  —  $3,30 \cdot 10^5$ ) (2); смеси ТАЦ и ПММА (3); б — привитые сополимеры ТАЦ—ПММА (1); смеси ТАЦ и ПММА, содержащие 0,4 (2) и 0,6 ПММА (3)

Вычисляемые по уравнениям Скотта, Паттерсона, Краузе с использованием теорий Флори — Хаггинса и Флори — Скотта величины параметра взаимодействия полимер — полимер — растворитель  $\chi'_{12}$  (или  $\psi(a, \varphi_p)$  для привитых сополимеров), непосредственно связаны с определяемыми по методу Тагер [91] значениями средних свободных энергий смешения полимеров  $\Delta g_x$ . Опубликовано много работ по определению значений  $\Delta g_x$  для смесей полимеров, а в отношении блок-сополимеров имеются работы Тагер с соавт. [43—45, 92, 93], для привитых же сополимеров опубликован ряд работ Ташмухамедова с сотр. [62, 86, 87, 90, 94]. В работах [43—45] впервые показана возможность применения метода Тагер для оценки термодинамической устойчивости блоков в блок-сополимерах и установлено, что наличие химических связей между блоками изученной системы приводит к ухудшению их совместности. Но в этих работах не исследовано влияние молекулярной массы, числа и соотношения блоков на их совместность, что дало бы возможность детальней проанализировать термодинамические критерии совместности блок-сополимеров.

Привитые сополимеры подробно исследованы в работах [62, 63, 65, 68, 95, 96], в которых изучена связь между молекулярной структурой и термодинамическими свойствами растворов привитых сополимеров. Показано, что для привитых сополимеров ТАЦ — ПММА с относительно

малыми молекулярными массами привитых ветвей  $\Delta g_x > 0$  и степень несовместимости значительно больше, чем у смесей полимеров (рис. 3). При больших величинах молекулярной массы привитых ветвей  $\Delta g_x$  принимают малые отрицательные значения; при этом на кривой 2 зависимости  $\Delta g_x$  от содержания привитых ПММА ветвей имеется подъем, что указывает на микрорасслаивание системы; позднее это подтвердилось электронно-микроскопическими исследованиями.

Особенно примечателен различный характер изменения  $\Delta g_x$  с увеличением молекулярной массы второго компонента в смесях полимеров и в привитых сополимерах. Если для смесей полимеров с ростом молекулярной массы ПММА термодинамическая устойчивость ухудшается,

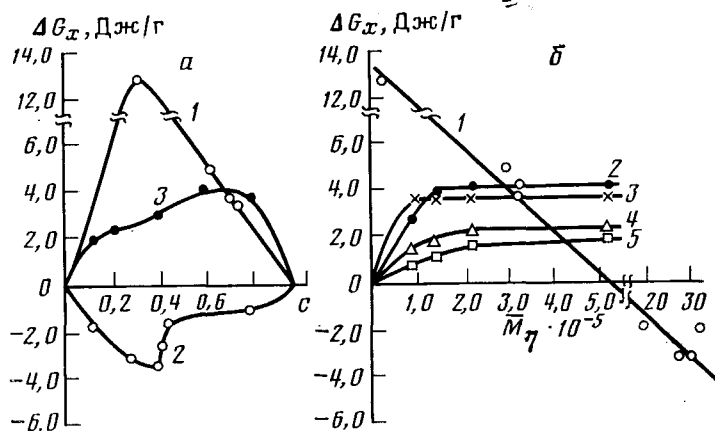


Рис. 3. Зависимость средней свободной энергии смещения полимеров  $\Delta g_x$  от содержания  $c$  (а) и молекулярной массы АММА (б) в метиленхлориде [65]: а — привитые сополимеры ТАЦ—ПММА с относительно малыми значениями  $\bar{M}_n$  ( $3,30 \cdot 10^4$ — $3,30 \cdot 10^5$ ) привитых ветвей (1); привитые сополимеры ТАЦ—ПММА, имеющие высокие  $\bar{M}_n$  ( $1,95 \cdot 10^6$ — $3,30 \cdot 10^6$ ) привитых ветвей (2); смеси ТАЦ и ПММА (3); б — привитые сополимеры ТАЦ—ПММА (1); смеси полимеров ТАЦ и ПММА, содержащие 0,6 (2), 0,8 (3), 0,2 (4) и 0,1 ПММА (5)

то для привитых сополимеров имеет место уменьшение  $\Delta g_x$  до отрицательных значений с возрастанием молекулярной массы привитых ветвей (см. рис. 3, б, кривая 1). Такое поведение привитых сополимеров объясняется «сегрегированной» конформацией макромолекул в случае малых молекулярных масс привитых ветвей и полным подавлением эффекта сегрегации при значительно увеличении молекулярной массы привитых ветвей. Следует отметить, что значения среднеквадратичных радиусов инерции и характеристической вязкости выше для сополимеров с относительно малой молекулярной массой привитых ветвей по сравнению с сополимерами с высокими значениями их молекулярной массы [95—97].

## V. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ

### 1. Влияние природы растворителя

В случае селективных растворителей макромолекулы привитых сополимеров в разбавленных растворах образуют мономолекулярные мицеллы; с увеличением селективности растворителя или концентрации такого раствора образуются полимолекулярные мицеллы. Сильные (типа кислотно-основного) взаимодействия растворителя с одним из компонентов привитого сополимера достаточно четко проявляются в характере структурообразования привитых сополимеров в растворе, вязкостных свойствах (резкое увеличение  $[\eta]$ , слабая температурная зависимость  $[\eta]$ ) и в возрастании  $A_2$  растворов.

### 2. Влияние природы полимера

На основании имеющихся литературных данных четко нельзя представить себе, что же является определяющим фактором совместимости

или несовместимости полимерных пар и вытекающих из этого конформационных, термодинамических и других физико-химических свойств привитых сополимеров. Могут расслаиваться полимеры, имеющие очень близкое химическое строение, и наоборот, иногда совмещаются различающиеся по химической природе полимеры.

Природа прививаемого компонента влияет на растворимость сополимера в целом, что обусловлено изменением абсолютных значений химического потенциала растворителя (в некоторых случаях — изменением энергетической составляющей химического потенциала, в других — энтальпийной составляющей). Изменение растворимости привитых сополимеров на основе ацетатов целлюлозы определяется в основном энергетической составляющей химического потенциала. Ухудшение растворяющей способности растворителя по отношению к привитому сополимеру является следствием, главным образом, неблагоприятных изменений энтальпийной составляющей термодинамического потенциала.

Для некоторых привитых сополимеров обнаружено несоответствие между типом критической температуры растворения и знаками термодинамических функций  $\Delta H^m$  и  $\Delta S^m$ , что обусловлено резким различием в свойствах основных и привитых цепей сополимера.

### 3. Влияние степени совместимости компонентов

В случае несовместимых компонентов в хороших растворителях наблюдается микроразделение или могут иметь место предпочтительные взаимодействия химически однородных сегментов, способствующие образованию микрогелей и осаждению привитого сополимера [65].

От степени совместимости компонентов зависят конформационные свойства и структурообразование привитых сополимеров [65, 87]. Увеличение степени совместимости приводит к уменьшению значений  $[\eta]$ ,  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  и  $A_2$  растворов. В несовместимых системах структурообразование зависит от природы растворителя в большей степени, чем в совместимых [91]. Определение молекулярных параметров и изучение композиционной неоднородности привитых сополимеров ХПВХ — ПС показало, что привитые сополимеры становятся неоднородны как по химическому составу макромолекул, так и по молекулярной массе компонентов, образующих сополимеры [98].

### 4. Влияние числа привитых ветвей

Показано [22], что увеличение числа привитых ветвей затрудняет возникновение полимолекулярных мицелл, и в таких случаях имеет место образование мономолекулярных мицелл. Увеличение числа привитых ветвей способствует образованию сегрегированной конформации, т. е. микроразделению [65]. Для привитых сополимеров с малым количеством привитых ветвей при микроразделении уменьшаются  $[\eta]$  и  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ , а в гребнеобразных сополимерах может наблюдаться увеличение  $[\eta]$  и  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$ .

### 5. Влияние молекулярной массы привитых ветвей

При увеличении длины привитых ветвей возрастают значения  $[\eta]$  и  $(\bar{R}_z^2)^{1/2}$  растворов привитых сополимеров [62]. Сильное возрастание молекулярной массы привитых ветвей может способствовать подавлению эффекта сегрегации. Показано [65], что привитые сополимеры с относительно малыми молекулярными массами привитых ветвей и большим их числом были несовместимыми, а при значительном увеличении их молекулярной массы компоненты становятся совместимыми и макромолекулы принимают более компактную форму. Второй вириальный коэффициент для растворов уменьшается с увеличением молекулярной массы привитых ветвей [65, 95—98]. В литературе отсутствуют данные по влиянию молекулярной массы привитых ветвей на мицеллообразование.

### 6. Влияние полидисперсности и композиционной неоднородности

Использованные в работе [65] привитые сополимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение привитых ветвей. Инкременты пока-

зателей преломления компонентов сополимера оказались очень близкими во многих растворителях, что не дает возможности установить степень их композиционной неоднородности и ее влияния на свойства растворов.

В работе [99] изучено мицеллообразование привитых сополимеров ПВА — ПС в различных растворителях и сделан вывод о том, что природа растворителя не влияет на размеры мицелл, а относительно широкое распределение мицелл по размеру является следствием полидисперсности исходных сополимеров. На примере привитых сополимеров ХПВХ и ДАЦ с некоторыми винильными полимерами показано, что у сополимеров с большей композиционной неоднородностью и полидисперсностью степень несовместимости больше, а значения  $A_2$  растворов меньше [98]. Полидисперсность привитого компонента приводит к большей несовместимости сополимера с гомополимером в смеси и к ухудшению солюбилизации гомополимера сополимером [100].

Таким образом, анализ работ по изучению термодинамических и конформационных свойств растворов привитых сополимеров показывает, что к настоящему времени достаточно полно охарактеризованы основные особенности поведения макромолекул привитых сополимеров в растворе на базе количественных данных по совместимости и детально изучена термодинамика смешения в зависимости от состава и молекулярной структуры привитых сополимеров. Полученные данные интерпретированы в свете современных воззрений на природу растворов полимеров, учитываемых теорией Флори — Пригожина — Паттерсона. Премущественное внимание уделено таким термодинамическим свойствам, которые наиболее важны для понимания процессов взаимодействия привитых сополимеров с растворителями различной природы.

Вместе с тем, многие работы имеют описательный характер, поскольку к настоящему времени отсутствует строгая теория растворов привитых сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бектуров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата, 1975.
2. Sperling L. H. J. Polym. Sci. Polym. Symp., 1977, № 60, p. 175.
3. Strazielle C. Europ. Polym. J., 1979, v. 15, p. 55.
4. Barlow J. W., Paul D. R. Polym. Eng. and Sci., 1981, v. 21, p. 985.
5. Paul D. R., Barlow D. J. W. J. Macromol. Sci., 1980, v. C18, p. 161.
6. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
7. Бектуров Е. А., Ташимухамедов С. А., Голендер Б. А., Акбаров Х. И. Синтез и исследование мономеров и полимеров. Алма-Ата: Наука, 1983, с. 106.
8. Френкель С. Я. В сб.: Смеси и сплавы полимеров. Киев: Наук. думка, 1978.
9. Robard A., Patterson D., Delmas G. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 706.
10. Onclin M. N., Kleintjens L. A., Koningsveld R. Makromol. Chem., 1979, B. 3, S. 197.
11. Nishi T. J. Macromol. Sci., 1980, v. B17, p. 517.
12. Krause S. J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., 1972, v. C7, p. 251.
13. Koningsveld R., Kleintjens L. A. J. Polymer Sci., Polym. Symp., 1977, № 61, p. 221.
14. Koningsveld R. Глас. Хем. друшт. Београд., 1979, v. 44, p. 5.
15. Patterson D. Polym. Eng. and Sci., 1982, v. 22, p. 64.
16. Barlow J. W., Paul D. R. Ibid., 1981, v. 21, p. 985.
17. Noolandi J., Hong K. M. Polym. Bull., 1982, v. 7, p. 561.
18. Dimitrov M., Foldes E. Angew. Makromol. Chem., 1982, B. 106, S. 91.
19. Менсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
20. Пол Д., Ньюмен С. Полимерные смеси. М.: Мир, 1981. 549 с.
21. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1871.
22. Tuzar Z., Kratochvíl P. Adv. Colloid Interface Sci., 1976, v. 6, p. 201.
23. Хошей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. М.: Мир, 1980.
24. Shibayama M. et al. Macromolecules, 1982, v. 15, p. 274.
25. Noolandi Jaan, Hong Kin Ming. Ibid., 1982, v. 15, p. 482.
26. Gallot B. Collog. nat. CNRS, 1979, № 938, p. 165.
27. Selb J., Gallot Y. Makromol. Chem., 1980, B. 181, S. 809.
28. Selb J., Gallot Y. Collog. nat. CNRS, 1979, № 938, p. 185.
29. Stacy C. J., Kraus G. Polym. Eng. and Sci., 1977, v. 17, p. 627.
30. Canham P. A. et al. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1980, v. 76, p. 1857.
31. Aggarwal S. L. Polymer, 1976, v. 17, p. 938.
32. Kotaka T., Tanaka T., Hattori M., Inagaki H. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 138.
33. Legrand D. A. J. Polym. Sci., Polym. Symp., 1978, № 63, p. 147.
34. Prasad K. N. et al. J. Colloid and Polym. Sci., 1979, v. 69, p. 225.
35. Krause S. Macromolecules, 1970, v. 3, p. 84.
36. Krause S., Biswas A. M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1977, v. 15, p. 2033.

37. Krause S. *Macromolecules*, 1977, v. 10, p. 870.
38. Krause S., Dunn D. J., Seyed-Mozzaffari A., Biswas A. M. *Ibid.*, 1977, v. 10, p. 786.
39. Krause S. *Ibid.*, 1978, v. 11, p. 1288.
40. Toporowski P. M. et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, v. 14, p. 2233.
41. Годовский Ю. К. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 127.
42. Годовский Ю. К., Бессонова Н. П. Там же, 1979, т. 21А, с. 2293.
43. Тагер А. А. Там же, 1977, т. 19А, с. 1659.
44. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. и др. Там же, 1980, т. 22А, с. 428.
45. Тагер А. А. и др. Там же, 1982, т. 24А, с. 2040.
46. Bauer B. J., Feiers L. J. *Macromolecules*, 1980, v. 13, p. 1027.
47. Gallot Y., Selb J., Rameau A. *Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, 1982, v. 23, p. 16.
48. Mandema W., Zeldenrust H., Emeis C. A. *Makromol. Chem.*, 1979, B. 180, S. 1521.
49. Dawkins J. V., Taylor G. *Ibid.*, 1979, B. 180, S. 1737.
50. Enyiegbulam M., Hourston D. J. *Polymer*, 1978, v. 19, p. 727.
51. Riess G., Nervo J., Rogez D. *Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, 1977, v. 18, p. 329.
52. Ramos A. R., Cohen R. E. *Ibid.*, 1977, v. 18, p. 335.
53. Riess G., Nervo J., Rogez D. *Polym. Eng. and Sci.*, 1977, v. 17, p. 634.
54. Ballet F., Debeauvais F., Candau F. J. *Colloid and Polym. Sci.*, 1980, v. 258, p. 1253.
55. Ташмухамедов С. А. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1977, т. 19Б, с. 653.
56. Ташмухамедов С. А. Дис. ... д. х. н. Ташкент: НИИХТЦ, 1978.
57. Цагарев Э. Т. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1980.
58. Ташмухамедов С. А. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18А, с. 2171.
59. Ташмухамедов С. А. и др. *Acta Chimica*, 1975, т. 84, с. 343.
60. Трахтенберг С. И. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23Б, с. 45.
61. Dondos A. *Eur. Polym. J.*, 1969, v. 5, p. 767.
62. Ташмухамедов С. А. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23А, с. 670.
63. Ташмухамедов С. А., Акбаров Х. И., Тиллаев Р. С. Там же, 1983, т. 25А, с. 1180.
64. Ташмухамедов С. А. и др. Там же, 1969, т. 11А, с. 453.
65. Акбаров Х. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1983.
66. Акбаров Х. И. и др. *Узб. хим. журн.*, 1982, № 2, с. 31.
67. Хамракулов Г., Курлянкина В. И. и др. Там же, 1984, № 1, с. 33.
68. Ташмухамедов С. А., Акбаров Х. И., Хамракулов Г., Тиллаев Р. С. II Всес. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве. Тезисы докл., т. 2. Ташкент, 1983, с. 128.
69. Кленин С. И., Любина С. Я., Троицкая А. В., Стрелина И. А., Курлянкина В. И., Молотков В. А. Высокомолекуляр. соединения, 1975, т. А17, с. 1975.
70. Курлянкина В. И., Кленин С. И., Любина С. Я., Молотков В. А., Троицкая А. В., Стрелина И. А. Там же, 1976, т. 18А, с. 997.
71. Голобородько В. И. и др. Там же, 1976, т. 18Б, с. 666.
72. Голобородько В. И. и др. *Узб. хим. журн.*, 1982, № 3, с. 33.
73. Бектуров Е. А. и др. Химия и физика полимеров, Алма-Ата: Наука, 1984, с. 108.
74. Голобородько В. И. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1980.
75. Patterson D., Delmas G. *Trans. Faraday Soc.*, 1969, v. 65, p. 708.
76. Delmas G., Patterson D. J. *Polymer Sci.*, 1970, v. C30, p. 1.
77. Prigogine I., Bellemans A., Mathot V. *The Molecular Theory of Solutions*. Amsterdam: North-Holland Publ., 1957.
78. Flory P. J., Orwol R. A., Vrij A. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 3507.
79. Delmas G., Patterson D., Somcynsky T. *Polymer*, 1967, v. 8, p. 503.
80. Eichinger B. E., Flory P. J. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, v. 64, p. 2035.
81. Patterson D. J. *Polymer Sci.*, 1968, v. C16, p. 3379.
82. Koningsveld R., Staverman A. J. *Ibid.*, 1967, v. C16, p. 1775; 1968, v. 6, A-2, p. 325.
83. Голобородько В. И. и др. Высокомолекуляр. соед., 1978, т. 20А, с. 1251.
84. Ташмухамедов С. А., Усманов Х. У., Тиллаев Р. С. Там же, 1968, т. 10А, с. 1303.
85. Ташмухамедов С. А. и др. Там же, 1971, т. 13А, с. 2553.
86. Ташмухамедов С. А. и др. Там же, 1978, т. 20А, с. 180.
87. Ташмухамедов С. А. и др. Там же, 1974, т. 16А, с. 1395.
88. Scott R. L. *J. Chem. Phys.*, 1949, v. 17, p. 279.
89. Акбаров Х. И. и др. Докл. АН УзССР, 1982, № 5, с. 39.
90. Акбаров Х. И., Ташмухамедов С. А., Тиллаев Р. С. V Всес. конф. по физике и химии целлюлозы. Тезисы докл. Ташкент, 1982, с. 39.
91. Тагер А. А. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1972, т. 14А, с. 1423.
92. Никифорова Г. Г. и др. Там же, 1983, т. 25А, с. 2210.
93. Тагер А. А., Адамова Л. В. В сб.: Синтез и свойства блок-сополимеров. Киев. Наук. думка, 1983, с. 54.
94. Голендер Б. А., Цагарев Э. Т., Сагдиева З. Г., Ташмухамедов С. А. Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Тезисы докл., т. 6. Ташкент, 1978, с. 26.
95. Ташмухамедов С. А. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1985, т. 27А, с. 469.
96. Ташмухамедов С. А. и др. *Узб. хим. журн.*, 1985, № 5, с. 36.
97. Бектуров Е. А. и др. Мономеры и полимеры. Алма-Ата: Наука, 1985, с. 110.
98. Фузаилов Ш. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ташкент: НИИХТЦ, 1980.
99. Horii F., Ikeda Y., Sakurada I. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, v. 12, p. 323.
100. Jiang Ming., Huang Xiu-yun, Yu Hong-yin. *Polymer*, 1983, v. 24, p. 1259.