

УДК 541.64 : 536.7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Tager A. A., Блинов В. С.

На основании рассмотрения работ последних лет показано, что при правильном, термодинамически обоснованном выборе полимеров, между которыми возможно образование водородных связей или электронодонорно-акцепторных комплексов, можно создавать термодинамически совместимые системы; улучшить совместимость можно также путем смешения гомополимеров с сополимерами. Обсуждены различные термодинамические ситуации, наблюдающиеся при смешении полимеров, и температурная зависимость их термодинамической совместимости.

Библиография — 172 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1004
II. Термодинамическое сродство между полимерами	1005
III. Причины совместимости полимеров и способы ее улучшения	1008
IV. Температурная зависимость взаимной растворимости полимеров. Фазовые диаграммы	1017

I. ВВЕДЕНИЕ

Основная тенденция современной технологии переработки полимерных материалов состоит в их изготовлении из смесей (сплавов) полимеров. При этом большую роль играет термодинамическая совместимость полимеров друг с другом, которой посвящено много работ, обобщенных в монографиях, обзорах и учебных пособиях [1—16]. Однако в последнее время возникли новые аспекты, касающиеся методов определения термодинамической совместимости полимеров, ее причин, способов усиления и температурной зависимости.

Под термином «совместимость», заимствованным из технологической практики, понимают обычно взаимную растворимость полимеров. Авторы монографии [2] считают этот термин по отношению к смесям полимеров неудачным и предлагают заменить его термином «смешиваемость». Они полагают, что о растворимости можно говорить лишь в случае идеального раствора, образование которого возможно только при взаимодействии низкомолекулярных веществ. Однако в сущности это неправильно, ибо образование идеального раствора является чрезвычайно редким явлением, и истинные реальные растворы низкомолекулярных веществ в подавляющем большинстве случаев являются неидеальными [17]. Тем не менее к ним применяют понятия «растворимость» и «смешиваемость», которые являются тождественными. Очевидно, и для полимерных композиций не имеет смысла различать эти два понятия, и термины «взаимная растворимость» и «взаимная смешиваемость» следует рассматривать как синонимы.

Под термодинамической совместимостью мы будем понимать: а) возможность компонентов смешиваться друг с другом самопроизвольно с образованием истинного раствора, т. е. термодинамическое сродство их друг к другу; б) переход от возможности к действительности, т. е. реализацию этого сродства, приводящую к взаимной растворимости компонентов.

Термодинамическую совместимость полимеров оценивают термодинамическими и нетермодинамическими методами. К числу последних относятся методы исследования фазовой структуры смесей — электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ, а также все методы определения температур стеклования смесей, дающие информацию о не-

зависимом поведении компонентов в несовместимых композициях. Однако правильнее термодинамическую совместимость оценивать термодинамическими методами, т. е. определять термодинамическое средство и фазовые диаграммы систем полимер — полимер.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СРОДСТВО МЕЖДУ ПОЛИМЕРАМИ

Термодинамическое средство между полимером и растворителем количественно оценивают величинами изменения химического потенциала компонентов $\Delta\mu_i$ или его избыточным значением μ_i^e , энергией Гиббса смешения ΔG или ее избыточным значением G^e , параметром взаимодействия Флори—Хаггинаса χ_1 и вторым вириальным коэффициентом A_2 .

Эти же параметры характеризуют термодинамическое средство и между полимерами. Их определяют экспериментально, изучая статическую и динамическую сорбцию паров какой-либо жидкости на индивидуальных полимерах и их смесях, растворение разных полимеров в общем растворителе, коэффициенты взаимодиффузии полимеров и т. д.

Метод статической сорбции паров общего растворителя для оценки термодинамического средства двух полимеров впервые был использован авторами работы [18], которые на основании изотерм сорбции рассчитывали параметр взаимодействия χ'_{23} по уравнению Скотта [19]:

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + (1 - \varphi_1) + (\chi_{12}\varphi_2 + \chi_{13}\varphi_3)(1 - \varphi_1) - \chi'_{23}\varphi_2\varphi_3 \quad (1)$$

где χ_{12} и χ_{13} — параметры взаимодействия полимера (2) и полимера (3) с общим растворителем (1) при сорбции последнего на полимерах; a_1 — коэффициент активности растворителя в трехкомпонентной системе полимер — полимер — растворитель, который определяют при сорбции паров этого растворителя на смесях полимеров; φ_1 , φ_2 , φ_3 — объемные доли растворителя и полимеров (2) и (3) в трехкомпонентной композиции.

В [19] показано, что для системы полимер — полимер критическое значение χ'_{23} стремится к нулю. Это означает, что любое положительное значение χ'_{23} характеризует несовместимость полимеров.

Уравнение (1) было использовано для оценки совместимости ряда систем на основании изотерм сорбции паров различных веществ [20—22]. Для системы нитратцеллюлоза (НЦ) — поливинилацетат (ПВА) расчет приводит к отрицательным значениям χ'_{23} , что находится в соответствии с данными, полученными другими методами, и свидетельствует о совместимости этих полимеров [21]. Но отрицательные значения были получены и для несовместимых систем. Авторы полагают, что уравнение Скотта (1), выведенное на основании теории Флори—Хаггинаса, предложенной для модели истинного раствора полимеров, описывает только совместимые однофазные полимерные системы, а для двухфазных коллоидных систем эта теория неприменима.

В этом отношении несомненное преимущество имеет метод определения энергии Гиббса смешения полимеров, предложенный Тагер с сотр. [23, 24]. Метод не требует никаких моделей и основан только на допущении о том, что энергия Гиббса является функцией состояния системы и не зависит от пути процесса. Поэтому энергия Гиббса может быть рассчитана по термодинамическому уравнению:

$$-\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}) \quad (2)$$

где Δg_x — средняя энергия Гиббса смешения полимеров друг с другом; ΔG_I , ΔG_{II} , ΔG_{III} — энергия Гиббса соответственно 1 г каждого полимера и их смесей разного состава с парами общего растворителя (сорбата); ω_1 и ω_2 — массовые доли полимеров в полимерной композиции.

Этот метод подробно описан в статьях [23, 24], монографиях и учебных пособиях [2, 3, 16]. Он был применен для систем полимер — олигомер [25], полимер — полимер [26—29], взаимопроникающих сеток [30, 31], привитых [32] и блоксополимеров [33—35]. Физический смысл рассчитанных по уравнению (2) величин обсужден в работах [35, 36]. Для блоксополимеров величина Δg_x отражает работу, необходимую для сме-

шения блоков, равную по величине и обратную по знаку работе их разделения, которая рассчитывается теоретически [37, 38]. Для смесей полимеров Δg_x является интегральной величиной, зависящей от химического строения и степени дисперсности компонентов системы. Согласно Гиббсу [39—42], любое экстенсивное термодинамическое свойство двухфазной системы можно рассматривать как сумму трех вкладов: фазы α , фазы β и межфазной области.

Если граница раздела фаз, представляющая собой условную геометрическую поверхность, двумерна (не имеет объема), то средняя энергия Гиббса смешения, т. е. энергия, приходящаяся на 1 г смеси, определяется выражением

$$\Delta g_x = \Delta g_\alpha + \Delta g_\beta + \sigma S \quad (3)$$

где Δg_α , Δg_β — средние энергии Гиббса смешения в каждой из фаз, σ — величина поверхностного натяжения, S — удельная величина разделяющей поверхности.

Известно, что величины поверхностного межфазного натяжения в смесях полимеров очень малы [43]. Поэтому последний член уравнения (3) не вносит существенного вклада в величину Δg_x , что было показано в работе [44].

Однако в реально существующих двухфазных системах межфазная граница не двумерна, а имеет определенную толщину и объем. Это особенно важно учитывать применительно к полимерным системам, в которых толщина переходного слоя может быть значительной [3, 45, 46]. В этом случае правильнее пользоваться методом Гуггенгейма [40—42], который приводит к дифференциальному уравнению [36]:

$$dg_x = dg_0 + \frac{[\sigma + (\mu_1 dc_1 + \mu_2 dc_2) h] S}{dg_s} \quad (4)$$

где μ_1 , μ_2 , c_1 , c_2 — химические потенциалы и концентрации компонентов в переходном слое, h — толщина переходного слоя, dg_0 — энергии Гиббса смешения, не зависящая от степени дисперсности и связанная только с химическим строением компонентов и их сродством друг к другу. Второй член уравнения (4) отражает вклад структурных факторов, в том числе степени дисперсности и объема переходного слоя. При наличии большого сродства между компонентами и полного их взаимного смешения $S=0$ и второй член равен нулю. Тогда $dg_x = dg_0$. При полном отсутствии сродства (полимерофобность) $dg_0=0$, величина dg_x равна работе диспергирования и зависит от степени дисперсности. В промежуточных случаях dg_x является суммой обоих вкладов: $dg_0 < 0$, $dg_s > 0$. От соотношения этих величин зависит величина и знак dg_x .

Метод динамической сорбции или обращенной газовой хроматографии (ОГХ), детально описанный в книгах [47, 48] и обзорах [49, 50], широко применяется для изучения термодинамической совместимости полимеров. В отличие от классической газовой хроматографии метод ОГХ решает обратную задачу — исследования поведения неподвижной фазы (НФ) и ее взаимодействия с подвижной фазой. К полимерным системам метод ОГХ был впервые применен в работе [51].

Теория метода разработана для идеальной газовой хроматографии [52] в предположении, во-первых, линейности изотермы распределения Гейри сорбата между газом-носителем и НФ, что справедливо только для бесконечно разбавленного относительно сорбата раствора его в НФ. Во-вторых, необходимо установление равновесия процесса сорбция-десорбция, что возможно при соблюдении определенных условий, которые далеко не всегда выполняются для полимерных НФ. Особенно это относится к полимерам, находящимся в условиях опыта в стеклообразном состоянии. Поэтому, как правило, опыт по ОГХ с полимерными НФ проводят при температурах по крайней мере на 50° выше температуры стеклования (T_c) полимера, когда он находится в высокоэластическом состоянии [53]. Однако и в этом случае вследствие большой вязкости полимера время установления равновесия может быть очень большим.

При изучении совместимости полимеров друг с другом неподвижными фазами служат смеси полимеров, на которых сорбируют пары летучей жидкости. Если компоненты смешанной НФ ведут себя независимо друг от друга, то удельный удерживаемый объем складывается аддитивно [54]; если они взаимодействуют друг с другом, то наблюдаются отклонения от аддитивности хроматографических параметров удерживания [54, 55]. В этих случаях рассчитывают избыточную энергию Гиббса G^e по уравнению Ваксмусского и Суприновича:

$$G^e = RT \left(\ln V_{\bar{M}} - \sum_i x_i \ln V_M \right) \quad (5)$$

где x_i — мольная доля i -го компонента в смеси, V_M и $V_{\bar{M}}$ — мольные объемы сорбата, удерживаемые соответственно индивидуальными компонентами и всей смешанной фазой. Уравнение (5) было использовано для определения G^e смешанных жидких [55—57] и полимерных [58] НФ. Для смешанных полимерных НФ из данных по объемам удерживания также рассчитывают [59] параметр взаимодействия χ'_{23} и параметр энергии контактов X_{23} , введенный в новой теории Флори — Пригожина — Паттерсона [60—62].

С помощью метода ОГХ была изучена термодинамическая совместимость многих пар олигомер — олигомер, полимер — олигомер и полимер — полимер. Результаты этих работ обобщены в [2, 48—50, 63].

Метод определения вторых вириальных коэффициентов A_{23} для изучения совместимости полимеров, предложенный авторами работ [64—66], основан на изучении светорассеяния разбавленных растворов смесей полимеров в общем растворителе с последующим расчетом A_{23} по уравнению, полученному на основании теории Стокмейера. Были рассчитаны значения A_{23} для системы полистирол — полиметилметакрилат (ПС — ПММА) и для смесей различных полиметакрилатов, сополимеров стирола с метилметакрилатом [64—66].

В работе [67] определены вторые вириальные коэффициенты для бинарных систем полимер — полимер с помощью метода рассеяния нейтронов разбавленными растворами одного полимера в другом. Для смесей дейтерированного ПММА со статистическими сополимерами стирола и акрилонитрила, содержащими 19,9 и 28,7% акрилонитрила, получено $A_{23} > 0$, что свидетельствует о совместимости компонентов. Позднее с помощью этого метода были изучены смеси ПС с полифениленоксидом и его бромпроизводными [68, 69], с поливинилметиловым эфиром [70], с полиметилстиролом [71], а также смеси ПММА с поливинилхлоридом (ПВХ) и смеси статистических сополимеров стирола и акрилонитрила [72].

Преимущество метода рассеяния нейтронов по сравнению с рассеянием видимого света состоит в возможности изучения компонентов, имеющих близкие значения коэффициентов преломления. Однако сложность экспериментального оборудования и необходимость использования дейтерированных полимеров ограничивают широкое применение этого метода.

Метод взаимодиффузии [73] основан на известном соотношении, связывающим коэффициент взаимодиффузии $D_{\text{вз}}$ со второй производной средней энергии Гиббса или с первой производной химического потенциала по составу:

$$D_{\text{вз}} = D_i^* \frac{\varphi_i}{RT} \frac{d\mu_i}{d\varphi_i} = D_i^* \frac{\partial^2 g}{\partial \varphi_i^2} \quad (6)$$

где D_i^* — коэффициент самодиффузии i -го компонента, характеризующий тепловую подвижность молекул компонентов, φ_2 — его объемная доля. Подробно применение этого метода изложено в работах [74—78].

III. ПРИЧИНЫ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ И СПОСОБЫ ЕЕ УЛУЧШЕНИЯ

Данные по совместимости полимеров, приведенные в литературе, свидетельствуют о том, что близкие по химическому строению полимеры не совмещаются друг с другом. В то же время совместимыми оказываются полимеры, отличающиеся по своей химической природе. Возникает естественный вопрос о причинах совместимости полимеров и о роли их химического строения. Этот вопрос можно рассмотреть с термодинамической и молекулярной точек зрения.

Термодинамическим условием самоизрвольного смешения является отрицательное значение энергии Гиббса смешения, которая представляет собой алгебраическую сумму двух вкладов, энталпийного (ΔH) и энтропийного ($T\Delta S$):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

В литературе долгое время господствовало мнение о том, что изменение энтропии при смешении полимеров роли не играет. Это мнение основывалось на расчетах Джи [79], который учел только комбинаториальную энтропию смешения, обусловленную числом перестановок разнородных молекул; для систем полимер — полимер она действительно очень мала. Однако существует некомбинаториальный вклад в энтропию смешения, обязанный своим происхождением взаимодействию между компонентами. Флори с сотр. теоретически показали, что этот вклад может быть достаточно большим [80]. Экспериментально это было подтверждено впервые в работах Тагер с сотр. [24, 26, 27].

Для многих совместимых пар полимер — полимер наблюдаются отрицательные значения ΔH и ΔS , на основании чего были сформулированы термодинамические требования, выполнение которых необходимо для того, чтобы полимеры хорошо совмещались друг с другом [11].

1. Энтропия смешения полимеров $\Delta S < 0$. Это означает, что макромолекулы в смеси располагаются более упорядоченным способом, чем среди себе подобных макромолекул, т. е. образуются совместные упорядоченные полимерные структуры.

2. Энталпия смешения полимеров $\Delta H < 0$, что возможно, если энергия взаимодействия между разнородными молекулами больше, чем между однородными.

3. Алгебраическая сумма абсолютных величин ΔH и $T\Delta S$ должна быть отрицательной, т. е. $|\Delta H| > |T\Delta S|$.

К аналогичному выводу пришли Паттерсон и Робар [13], теоретически показавшие, что совместимость полимеров высокой молекулярной массы друг с другом возможна в том случае, если $\Delta H < 0$. Авторы указывают, что отрицательные энталпии смешения нередко сопровождаются отрицательными значениями энтропии смешения, и конкуренция этих величин определяет знак ΔG , т. е. совместимость полимеров.

Предсказания термодинамики сыграли большую роль в понимании механизма совместимости полимеров и заложили научную основу для создания новых совместимых композиций. Наряду с термодинамическим аспектом совместимость полимеров рассматривается и с позиций взаимодействия макромолекул. Это нашло отражение в монографии [2], авторы которой указывают на два пути улучшения совместимости, т. е. создания совместимых систем полимер — полимер. Первый путь состоит в соединении макромолекул посредством химических связей, что достигается в результате синтеза блоксополимеров, взаимопроникающих сеток и проведения реакций сшивания компонентов смеси. Наличие химических связей препятствует макрорасслаиванию смесей, даже если компоненты термодинамически несовместимы.

Второй путь улучшения совместимости состоит в таком изменении химического строения смешиваемых полимеров, которое приводит к отрицательному значению энергии Гиббса смешения, что достигается двумя способами: 1) смешением полимеров, обладающих функциональными группами, способными к сильному взаимодействию; 2) модификацией одного из смешиваемых полимеров путем изменения химического строения мономерных звеньев или путем сополимеризации.

1. Смешение полимеров, обладающих функциональными группами

Этот путь улучшения совместимости основан на представлении о том, что большие отрицательные значения ΔH , благоприятствующие получению отрицательных значений ΔG , возможны при наличии специфических взаимодействий между полимерами. Авторы монографии [2] выдвигают концепцию «взаимодополняющего различия» (complementary dissimilarity), согласно которой неограниченное смешение полимеров возможно в том случае, если макромолекулы каждого из них содержат различные функциональные группы, способные вступать во взаимодействие друг с другом. Эта концепция близка к представлениям [81], согласно которым наилучшее взаимное растворение или смешение наблюдается не у подобных по строению веществ, а у веществ, в молекулах которых имеются группы, противоположные по функциональности. Например, в молекулах одного компонента имеются только протонодонорные группы, а в молекулах другого — только протоноакцепторные группы; в смеси между компонентами возникают водородные связи, что способствует растворению. Благоприятствует смешению также ситуация, когда молекулы одного компонента являются донорами электронов, а в молекулах другого содержатся атомы, имеющие незаполненные орбитали. В этом случае возникают электронодонорно-акцепторные связи (ЭДА-связи). С позиции этой концепции в последние годы рассматривается влияние химического строения полимеров на их взаимную растворимость.

Имеется цикл работ по совместимости ПВХ с некоторыми полимерами. Атом водорода ПВХ, активированный электроотрицательным атомом Cl, присоединенным к соседнему углеродному атому, может принимать участие в образовании водородной связи [2, 82]. Атом Cl выступает в качестве акцептора электронов, предоставляя им свои незаполненные 3d-орбитали [2, 83]. Следовательно, ПВХ склонен вступать в донорно-акцепторные взаимодействия с полимерами, молекулы которых содержат группы, являющиеся донорами электронов, с образованием водородных или ЭДА-связей. К таким полимерам относятся полиалкилакрилаты, полиалкилметакрилаты, сложные полиэфиры. Совместимость ПВХ с указанными полимерами оценивали по T_c смесей [84—90], их прозрачности [84, 86], методами ИК-спектроскопии [91—93] и ДТА [90].

Было обнаружено [84, 94], что ПВХ совмещается с полиакрилатами, число атомов углерода в алкильном радикале которых $n < 4$, и с полиметакрилатами, у которых $n < 6$. Несовместимость ПВХ с высшими гомологами объясняли уменьшением доли $-\text{C}(\text{O})-\text{O}$ -групп в макромолекулах и их экранированием длинными алкильными радикалами, что затрудняет образование водородных связей между ПВХ и эфирными группами полиакрилатов.

Из рассмотренных работ следует вывод о совместимости ПВХ с ПММА, который не согласуется с данными других авторов [86, 95, 96], показавшими их ограниченную совместимость. Расхождение результатов может быть связано с тем, что в работе [84] оценка совместимости произведена по T_c , а известно, что при близости значений T_c компонентов даже несовместимые системы полимеров могут иметь одну T_c [4].

В табл. 1 приведены данные по совместимости ПВХ со сложными полиэфирами. Несмотря на возможность образования водородных связей, не все полиэфиры совмещаются с ПВХ. Совместимость ПВХ с алифатическими полиэфирами улучшается по мере возрастания числа групп CH_2 при переходе от ПБА и ПКЛ и ПГС (обозначения см. табл. 1), что проявляется в возрастании отрицательных значений параметра χ_{23}' ; при большем содержании групп CH_2 совместимость ухудшается. Показано, что совместимость алифатических полиэфиров с ПВХ наблюдается в тех случаях, когда величина отношения CH_x/COO ($x = 1, 2, 3$) лежит в пределах от 3 до 12 [90].

Таблица 1
Совместимость ПВХ с полиэфирами

Полиэфир	Обозначение	Структурная формула	Совместимость	Ссылки
Поли- β -пропиолактон	ППЛ	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	—	[92]
Полиэтиленсукуснат	ПЭС	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	—	[90]
Полиэтиленадипинат	ПЭА	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	—	[90]
Поли(2,2-диметил-1,3-пропиленсукуснат)	ПДПС	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[90]
Полибутиленадипинат	ПБА	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[90]
Поливалеролактон	ПВЛ	$-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[90, 93]
Поли- ϵ -капролактон	ПКЛ	$-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[83, 85, 91]
Поли(α -метил- α -этил- β -пропиолактон)	ПМЭПЛ	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[88]
Поли(α -метил- α -н-пропил- β -пропиолактон)	ПМППЛ	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[88]
Полигексаметиленсебацинат	ПГС	$-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_8-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[90]
Поли(1,4-циклогександиметанолсукуснат)	ПЦДС	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_9-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[90]
Полиэтиленортофталат	ПЭОФ	$-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	—	[90]
Полибутилентерефталат	ПБТФ	$-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$	+	[87]

Много работ посвящено совместимости фторсодержащих полимеров с другими полимерами. Атом F является наиболее электроотрицательным элементом среди галогенов, вследствие чего он образует с другими атомами прочные химические связи [97]. Прочность этих связей служит причиной того, что многие низкомолекулярные соединения, содержащие F, смешиваются с другими веществами и друг с другом значительно хуже соединений, имеющих в своем составе другие галогены [98]. Так, растворы низкомолекулярных фторсодержащих соединений характеризуются очень большими положительными отклонениями от идеальности, и при охлаждении, как правило, расслаиваются. Инертность сохраняется и у фторсодержащих полимеров. Например, политетрафторэтилен не растворяется ни в одном из известных растворителей.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) и фторкаучук менее инертны, поскольку в их макромолекулах содержатся атомы водорода, способные принимать участие в образовании водородной связи [97]. Поэтому ПВДФ растворяется в жидкостях с высокой донорной способностью — диметилформамиде, диметилсульфоксида и др. [99]. Фторкаучук растворяется в ацетоне. Эти особенности фторсодержащих полимеров скаживаются и на их совместимости с другими полимерами. Так, методом ОГХ было установлено, что фторкаучук не совмещается в широкой области температур с этиленпропиленовым каучуком [100], так как между их макромолекулами невозможно образование водородных и ЭДА-связей. В противоположность этому, ПВДФ может образовывать водородные связи с кислородсодержащими полимерами. Изучению этих смесей посвящено много работ [101—111], результаты которых обобщены в статье [112] и приведены в табл. 2. Для оценки совместимости были использованы методы общего растворителя [102, 108, 109], определения T_c [101, 102, 105, 106, 108, 109] и $T_{\text{пл}}$ поливинилиденфторида [103, 104,

Таблица 2

Совместимость ПВДФ с кислородсодержащими полимерами

Полимер	Обозначение	Структурная формула	Совместимость	Ссылки
Полиметилметакрилат	ПММА	$\text{--CH}_2\text{--C(CH}_3\text{)--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C(O)}\text{--O--CH}_3$	±	[101, 103, 105, 106]
Полиэтилметакрилат	ПЭМА	$\text{--CH}_2\text{--C(CH}_3\text{)--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C(O)}\text{--O--C}_2\text{H}_5$	+	[101, 104]
Полизопропилметакрилат	ПИПМА	$\text{--CH}_2\text{--C(CH}_3\text{)--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C(O)}\text{--O--CH(CH}_3\text{)}_2$	—	[101]
Полиметилакрилат	ПМА	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C(O)}\text{--O--CH}_3$	±	[102]
Полиэтилакрилат	ПЭА	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C(O)}\text{--O--C}_2\text{H}_5$	±	[102]
Полизопропилакрилат	ПИПА	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C(O)}\text{--O--CH(CH}_3\text{)}_2$	—	[102]
Поливинилацетат	ПВА	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O--C(O)--CH}_3$	+	[108]
Поливинилпропионат	ПВП	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O--C(O)--C}_2\text{H}_5$	—	[108]
Поливинилбутират	ПВБ	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O--C(O)--C}_3\text{H}_7$	—	[108]
Поливинилметилкетон	ПВМК	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{C(O)--CH}_3$	+	[109]
Поливинилметиловый эфир	ПВМЭ	$\text{--CH}_2\text{--CH--}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{O--CH}_3$	—	[109]
Поли-ε-капролактон	ПКЛ	$-(\text{CH}_2)_5\text{--C(O)--O--}$	—	[109]

112], методы ОГХ [111] и ЯМР [107], а также изучались фазовые диаграммы смесей [110].

Из табл. 2 следует, что ПВДФ совместим с полимерами, содержащими в боковой цепи сложноэфирную группу и небольшой алкильный радикал (CH_3 , C_2H_5). Увеличение размера алкильного радикала при переходе к ПИПМА и ПИПА приводит к несовместимости этих полимеров с ПВДФ. При наличии метильной группы в боковых ответвлениях структурная изомерия роли не играет: ПВДФ совмещается и с ПВА, и с ПМА. По мнению авторов работы [109], решающее значение имеет присутствие в молекуле кислородсодержащего полимера карбонильной группы. Это следует из того, что ПВДФ совместим с ПВМК и несовместим с ПВМЭ. Анализ параметров взаимодействия χ'_{23} показал, что наибольшее сродство к ПВДФ имеет ПВА, в макромолекулах которого карбонильная группа более удалена от основной цепи, чем у других изученных полимеров. По степени ухудшения совместимости с ПВДФ кислородсодержащие полимеры могут быть расположены в ряд: ПВА > ПММА > ПМА > ПЭМА > ПВМК > ПЭА. Увеличение размера алкильного радикала ухудшает совместимость полимеров с ПВДФ.

Авторы работы [112] считают, что причиной совместимости ПВДФ с кислородсодержащими полимерами является диполь-дипольное взаимодействие между разнородными молекулами. Но одного диполь-дипольного взаимодействия недостаточно. В этих системах могут образо-

Таблица 3

Совместимость поликарбоната со сложными полиэфирами

Полиэфир	Обозначение	Структурная формула	Совместимость	Ссылки
Полиэтиленсукицинат	ПЭС	$-(CH_2)_2-O-C(O)-O-(CH_2)_2-C(O)-O-$	—	[118]
Полиэтиленадипинат	ПЭА	$-(CH_2)_2-O-C(O)-O-(CH_2)_4-C(O)-O-$	—	[118]
Полибутиленадипинат	ПБА	$-(CH_2)_4-O-C(O)-O-(CH_2)_4-C(O)-O-$	—	[118]
Поли- ϵ -капролактон	ПКЛ	$-(CH_2)_5-C(O)-O-$	—	[117]
Полигексаметиленсебацинат	ПГС	$-(CH_2)_6-O-C(O)-(CH_2)_8-C(O)-O-$	—	[118]
Поливалолактон	ПВЛ	$CH_2-C(CH_3)_2-C(O)-O-$	—	[119]
Поли(2,2-диметил-1,3-пропиленсукицинат)	ПДПС	$-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-O-C(O)-(CH_2)_2-C(O)-O-$	—	[119]
Полиэтилентерефталат	ПЭТФ	$-(CH_2)_2-O-C(O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(O)-O-$	—	[115]
Полиэтилепортфталат	ПЭОФ	$-(CH_2)_2-O-C(O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(O)-O-$	—	[120]
Полибутилентерефталат	ПБТФ	$-(CH_2)_4-O-C(O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(O)-O-$	—	[114]
Поли(1,4-циклогександиметанолтерефталат)	ПЦДТФ	$-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-CH_2-O-C(O)-\text{C}_6\text{H}_4-C(O)-O-$	+	[116]
Сополиэфир на основе терефталевой кислоты изофталевой кислоты и 1,4-циклогександиметанола	СПЛ	TФ+ИФ+ЦД	+	[116]

вываться H-связи, в которых принимает участие карбонильная группа эфира и атомы водорода ПВДФ. При этом предположении становится понятной роль карбонильной группы в обеспечении лучшей совместимости с ПВДФ полиалкилметакрилатов по сравнению с полиалкилакрилатами: электродонорная способность карбонильной группы у первых выше, чем у вторых, вследствие индукционного эффекта, обусловленного присутствием метильного радикала в α -положении [113].

Значительный интерес представляют работы по изучению совместимости поликарбоната (ПК) на основе дифенилолпропана со сложными полиэфирами [114—120]; совместимость оценивали методами ДТА и механической релаксации. Из табл. 3 видно, что большинство изученных линейных алифатических полиэфиров совмещается с ПК. С увеличением числа метиленовых групп, приходящихся на одну карбонильную группу в молекуле полиэфира, совместимость с ПК ухудшается. Разветвленные полиэфиры несовместимы с ПК. Замена остатков алифатических дикарбоновых кислот в молекулах полиэфиров на ароматические (ПЭТФ, ПЭОФ) приводит к их несовместимости с ПК.

По мнению авторов [120], причиной совместимости ПК с полиэфирами являются сильные энергетические взаимодействия между разнородными молекулами, которые должны приводить к отрицательным значениям энталпии смешения. Для проверки этого предположения они использовали модельный подход, состоящий в определении теплоты смешения низкомолекулярных аналогов изучаемых полимеров. В качестве модели данного ПК были взяты дифенилкарбонат (ДФК), пропиленкарбонат и диметилкарбонат. Моделями полиэфиров служили различные сложные эфиры аналогичного и близкого строения. Было показано [120], что сложные низкомолекулярные эфиры смешиваются с алифатическими карбонатами с поглощением тепла, а знак теплоты их смешения с ДФК зависит от числа n атомов углерода в молекуле эфира, приходящихся на одну карбонильную группу: если $n < 6$, то наблюдается экзотермическое смешение ($\Delta H < 0$); если $n > 7$, то эндотермическое

($\Delta H > 0$). По мнению авторов [120], величина и знак ΔH при смешении сложных эфиров с дифенилкарбонатом определяются балансом двух вкладов, экзотермического, причиной которого является образование донорно-акцепторной связи между группой C=O эфира и ароматическим кольцом молекулы карбоната, и эндотермического, возникающего в результате разрушения дисперсионных связей. Это объяснение близко к тому, которое было предложено в работе [121] при изучении теплот растворения и набухания ароматических полимеров в тетрахлорэтане и ДМФ. Авторы [120] предположили, что положительные значения ΔH для модельных систем должны соответствовать несовместимости полимеров, а отрицательные — совместимости. Однако они не обнаружили такой корреляции для всех систем и сделали правильный вывод о неправомочности использования низкомолекулярных аналогов для суждения о совместимости полимеров.

В связи с этим уместно рассмотреть в общем виде связь между термодинамикой смешения полимеров и их жидких низкомолекулярных аналогов. Несомненно, что сродство между макромолекулами различного химического строения связано со сродством их мономерных звеньев. Например, НЦ хорошо совмещается с ПВА вследствие большого сродства НЦ к винилацетату ($\chi_1 = 0,2$ [122]). При отсутствии сродства между мономерными звеньями полимеры безусловно не совмещаются. Однако неограниченное смешение низкомолекулярных аналогов данных полимеров отнюдь не означает, что сами полимеры взаимно растворимы.

Детальный анализ термодинамических соотношений позволяет сформулировать правило: чем больше положительные отклонения от идеальности у растворов двух жидкостей, т. е. чем больше избыточная энергия Гиббса, тем хуже совмещаются полимеры, звенья которых аналогичны по строению молекулам этих жидкостей. Здесь и дальше для характеристики смешения компонентов раствора будут использованы значения средних энергий Гиббса (Δg), энタルпий (Δh) и энтропий (Δs) смешения или их избыточные величины (g^e , h^e и s^e), отвечающие максимуму кривых зависимости этих параметров от состава композиции. Так, смешение ароматических углеводородов с алканами сопровождается большими положительными отклонениями от идеальности, значения g^e достигают 500—600 Дж/моль раствора [98]. Это обусловлено сильным $\pi - \pi'$ -взаимодействием ароматических колец, приводящим к ассоциации [123]. По мере увеличения размеров молекул ароматических углеводородов и других ароматических соединений ассоциация возрастает. Поэтому последние не растворяются в алканах и не совмещаются с полимерными алифатическими углеводородами.

Аналогичная картина наблюдается при смешении полярных жидкостей с неполярными или веществ, способных к образованию водородных связей, с веществами, их не образующими. Такие соединения резко отличаются по плотности энергии когезии (параметрам растворимости), и их смешение при 298 К сопровождается большими положительными значениями g^e , порядка 1000 Дж/моль раствора [124]. Следовательно, полярные полимеры в широком диапазоне температур не совмещаются с неполярными [16].

Более сложные закономерности наблюдаются при смешении друг с другом двух полярных веществ или веществ, способных к образованию водородных связей. Для таких систем часто играет решающую роль не подобие в химическом строении, а различие. Рассмотрим несколько ситуаций.

1. Компоненты подобны по химическому строению и содержат только протоноакцепторные группы; например, два сложных эфира. Между ними водородные связи не могут образоваться, и их смешение сопровождается положительными значениями g^e и h^e . Полимеры, содержащие эфирные группы в качестве заместителей, часто вообще не совмещаются друг с другом. Классическим примером является система ПММА—ПБМА [11]. Улучшения совместимости в этом случае можно достичь

только уменьшением числа бутильных радикалов в молекуле второго компонента, т. е. смешением ПММА с сополимерами (см. с. 1016).

2. Компоненты подобны по химическому строению, и оба содержат протонодонорные и протоноакцепторные группы: системы спирт—спирт, кислота — кислота, спирт — кислота. В этих случаях образование водородных связей между однородными и разнородными молекулами равновероятно. Поэтому при смешении спиртов друг с другом или спиртов с кислотами наблюдаются небольшие положительные значения h^e , которые возрастают по мере увеличения размера алкильного радикала в молекулах спиртов или кислот [124]. Однако большое число групп OH и COOH в молекулах смешиаемых компонентов способствует их смешению, и полимерные спирты (ПВС) хорошо совмещаются с поликислотами (ПАК) с образованием поликомплексов [125—127].

3. Один компонент содержит протонодонорные и протоноакцепторные группы, а другой — только протоноакцепторные. Низкомолекулярные спирты и кислоты смешиваются с эфирами во всех соотношениях, но их смешение сопровождается положительными отклонениями от идеальности. Полиакриловая кислота (ПАК) с полиэтиленгликолем смешиваются ограничено [127].

4. Наиболее благоприятным является смешение, характеризующееся отрицательным значением g^e . Оно наблюдается в системах, компоненты которых несут противоположные начала: например, один из них содержит только протонодонорные группы (CHCl_3 , ТХЭ), а другой — только протоноакцепторные (кетоны); или один является донором электронов, а другой акцептором (арomaticеские углеводороды и хлорпроизводные). Между разнородными молекулами возникают очень прочные водородные связи или ЭДА-комpleксы, что сопровождается очень большими отрицательными значениями h^e порядка нескольких тысяч Дж/моль и отрицательными отклонениями от идеальности ($g^e < 0$). Полимеры, содержащие такие группы, при соответствующем соотношении их числа и углеводородных остатков термодинамически совместимы (см. с. 1009, 1012).

2. Химическая модификация компонентов полимерной смеси

Сущность этого способа улучшения совместимости состоит в таком изменении химического строения одного из компонентов полимерной композиции, которое приводит к отрицательным значениям Δg . Это достигается путем замены звеньев в макромолекуле одного полимера на звенья другого полимера, т. е. смешением полимеров с сополимерами. При этом наблюдаются три случая.

В первом случае полимер А несовместим с полимером В, но совместим с полимером С. Замена части звеньев в макромолекуле полимера В на звенья полимера С приводит к совместимости полученного сополимера с полимером А. Например, полифениленоксид (ПФО) несовместим с поли-*n*-хлорстиrolом (ППХС), но совместим с полистиролом (ПС). Совместимость ПФО с сополимерами стирола-*n*-хлорстиrolа различного состава изучена методами сканирующей калориметрии и механической релаксации [128]. Показано, что сополимеры, содержащие менее 65,3 мол. % ХС, совместимы с ПФО, а сополимеры, содержащие более 68% ХС — несовместимы. Используя более совершенную калориметрическую методику, авторы работы [129] показали, что переход от совместимости к несовместимости происходит при изменении содержания звеньев ХС в сополимере менее чем на 1% (от 67,1 до 67,8 мол. %). Аналогичный «критический», как авторы его называют, характер перехода совместимость — несовместимость обнаружен для смесей ПФО со статистическими сополимерами стирола и *n*-фторстиrolа (ПФС) [130]: ПФО совмещается с сополимерами, содержащими менее 56 мол. % ФС, и не совмещается с сополимерами с более высоким содержанием ФС.

Во втором случае полимер А несовместим ни с полимером В, ни с полимером С, но совместим с их сополимером ВС. Например, ПВХ не-

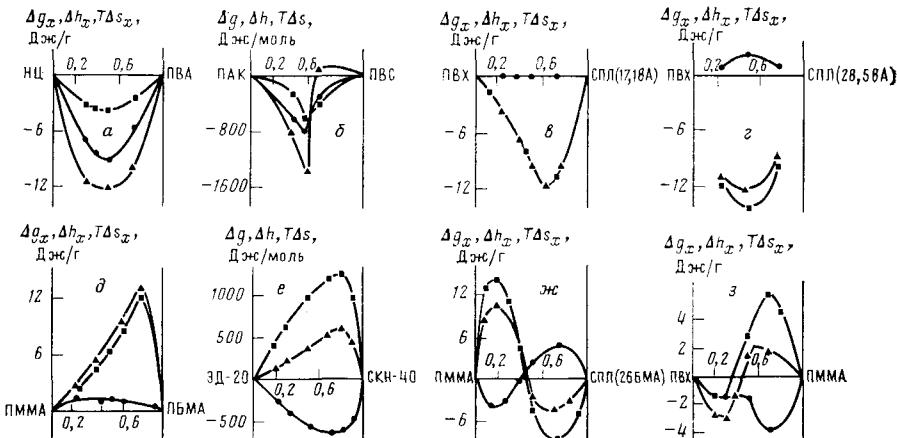


Рис. 1. Возможные случаи зависимости термодинамических параметров смешения от состава полимерных смесей (пояснения см. в тексте); кружками, треугольниками и квадратами показаны значения Δg , Δh и $T\Delta s$ соответственно

совместим ни с полибутадиеном [6], ни с поликарбонатом [131], но совместим с их сополимером, содержащим 40 мол. % поликарбоната [132—134]. Сополимеры этилена и винилацетата образуют гомогенные смеси с ПВХ, если содержание винилацетата в них находится в пределах от 65 до 70 мол. % [135]. Аналогичное «окно совместимости» было обнаружено при смешении ПВХ с сополимерами бутилакрилата и акрилонитрила [136]. Авторы работы [137] установили, что ПММА совмещается с сополимером стирола и акрилонитрила, содержащим от 9 до 27 мол. % акрилонитрила. По данным [138], ПФО не совмещается ни с ППХС, ни с поли-*o*-хлорстиролом, но совмещается с их сополимером в области содержания ХС от 25 до 64 мол. %.

И наконец, улучшение совместимости полимера А с полимером В может быть достигнуто заменой части мономерных звеньев в макромолекуле полимера В на звенья мономера А, т. е. путем смешения гомополимеров со своими сополимерами или смешением статистических сополимеров, состоящих из одних и тех же мономеров, но различающихся по составу. При этом, как и в предыдущих двух случаях, переход от совместимости к несовместимости происходит очень резко при строго определенном соотношении мономеров. Это показано на примере смешения статистических сополимеров разного состава: стирола с акрилонитрилом [139] и бутадиеном [140], метилметакрилата с бутилакрилатом [141], бутадиена с акрилонитрилом [142]. Показано [143], что ПММА становится несовместимым с сополимерами метилметакрилата (ММА) и этилметакрилата (ЭМА) или MMA и бутилметакрилата (БМА) при содержании в их макромолекулах менее 60 % мол. MMA [143].

Термодинамические исследования процессов смешения гомополимеров с их сополимерами [144, 145] значительно расширили существующие представления о термодинамике смешения полимеров и показали возможность существования нескольких различных термодинамических ситуаций, представленных на рис. 1.

1. При наличии сильных взаимодействий между макромолекулами смешиваемых полимеров и при их благоприятных пространственных конфигурациях и конформациях, обеспечивающих образование прочных упорядоченных совместных структур, наблюдаются отрицательные значения энталпий и энтропий смешения, причем $|\Delta h| > |T\Delta s|$ и $\Delta g < 0$, т. е. полимеры совместимы во всей области составов. Это наблюдается и при смешении полярных полимеров (НЦ — ПММА, НЦ — ПВА) [11, 26], ароматических полимеров, между макромолекулами которых могут образовываться π-комплексы [146], а также в системах каучук—каучук [100]. В последнем случае совместимости полимеров способствует плотная совместная упаковка гибких макромолекул, обеспечиваю-

щая сильное дисперсионное взаимодействие, на которое накладывается $\pi - \pi'$ -взаимодействие электронов двойных связей. Предельным случаем этой ситуации является образование поликомплексов, например, поликомплексов полиакриловой кислоты с поливиниловым спиртом и ПАК — ПЭО [127]. Для таких систем наблюдаются также отрицательные значения всех параметров смешения, причем на кривых их концентрационной зависимости имеются сингулярные точки, отвечающие химическому соединению со стехиометрическим соотношением компонентов (рис. 1, б).

2. Смешение полимерных компонентов сопровождается как и в предыдущем случае, уменьшением энталпии и энтропии, но величины $T\Delta s$ и Δh либо взаимно компенсируют друг друга, и тогда $\Delta g \approx 0$, либо $|T\Delta s| > |\Delta h|$ и $\Delta g > 0$ (рис. 1, в и г). Такая ситуация характерна для смешения ПВХ с сополимерами винилхлорида (ВХ) и винилацетата (ВА) [145], содержащими 17,1 и 28,5 масс.% ВА, которое сопровождается выделением тепла и уменьшением энтропии вследствие образования водородных и ЭДА-связей между макромолекулами ПВХ и сополимеров. Однако ПВХ с этими сополимерами совмещается ограниченно, и положительные значения Δg возрастают по мере увеличения содержания звеньев ВА в макромолекуле сополимера.

3. Все термодинамические параметры смешения положительны (рис. 1, д), т. е. компоненты термодинамически несовместимы во всей области составов, так как превалируют процессы разрушения структуры, сопровождающиеся возрастанием энтропии и энталпии. Типичный пример такой ситуации представляет система ПММА — ПБМА, для которой $d^2g/d\omega_2^2 < 0$ (ω_2 — массовая доля компонента 2), т. е. она термодинамически неустойчива [26].

4. Совместимость компонентов может наблюдаться при положительных значениях Δh и Δs (рис. 1, е). Это было обнаружено при смешении олигомерного нитрильного каучука СКН-40 с эпоксидной смолой ЭД-20 [77]. В этом случае играет роль комбинаторная энтропия смешения, которая для олигомеров может быть существенной.

5. Полимерные компоненты в одной области составов совмещаются ($\Delta g < 0$), в другой — не совмещаются ($\Delta g > 0$) (рис. 1, ж). При этом в области несовместимости ($\Delta g > 0$) энталпия и энтропия смешения отрицательны ($\Delta h < 0$ и $\Delta s < 0$), а в области совместимости ($\Delta g < 0$) эти параметры положительны ($\Delta h > 0$ и $\Delta s > 0$). Антибатный характер изменения параметров, наблюдающийся, например, для системы ПММА — сополимер ММА и 26 масс.% БМА [144], отражает сложность процессов, происходящих при взаимном смешении полимеров, которое сопровождается разрушением структуры компонентов и образованием новых структур. Функциональные группы у ПММА и его сополимеров одни и те же, но у БМА они экранированы бутильными радикалами. Поэтому макромолекулы ПММА друг с другом взаимодействуют сильнее, чем звенья БМА. Если макромолекулы сополимера внедряются в матрицу ПММА, энергия, затрачиваемая на разрушение его структуры, больше энергии, выигрываемой при его взаимодействии с ПММА. Поэтому в области составов, обогащенных ПММА, $\Delta h > 0$ и $\Delta s > 0$. Наоборот, при внедрении молекул ПММА в матрицу сополимера выигранная энергия больше затраченной ($\Delta h < 0$ и $\Delta s < 0$). В первом случае $T\Delta s > \Delta h$ и компоненты совмещаются, во втором $|T\Delta s| > |\Delta h|$ и взаимное смешение компонентов самопроизвольно не происходит.

Из рис. 1, ж следует, что изменение знака Δg (переход от совместимости к несовместимости) всегда происходит при строго определенном для каждой системы соотношении компонентов, т. е. «критический», так как при этом изменяется соотношение между Δh и $T\Delta s$. Этим объясняется многократно наблюдавшийся «критический» переход совместимость — несовместимость в системах гомополимер — сополимер [129, 139—142].

6. Энталпия и энтропия смешения, как и в предыдущей системе, имеют разные знаки при различных соотношениях компонентов, но энер-

гия Гиббса смешения во всей области составов отрицательна. При этом на кривой концентрационной зависимости Δg_x имеется выпуклый участок, для которого $\partial^2 g / \partial \omega_2^2 < 0$ (рис. 1, з). В этой области составов система теряет устойчивость и должна расслоиться, что обычно наблюдается для систем жидкость — жидкость [17]. Однако вследствие очень большой макровязкости смесей полимеров расслоение не происходит, и такая коллоидная двухфазная система может не ограничено долгое время находиться в состоянии метастабильного равновесия. Это наблюдается для системы ПВХ — ПММА [26, 27] и для других подобных систем.

IV. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВЗАЙМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ

При изменении температуры однофазные бинарные жидкые системы, в том числе растворы полимеров, претерпевают фазовое разделение, которое может происходить по типу жидкость — жидкость (аморфное разделение) или жидкость — кристалл (кристаллическое разделение) [16, 147]. На фазовой диаграмме пограничной кривой, отделяющей гомогенную область от гетерогенной, в первом случае является бинодаль, во втором — кривые ликвидуса.

При аморфном фазовом разделении в зависимости от природы смешиваемых компонентов наблюдаются бинодали с верхними и нижними критическими температурами растворения (ВКТР и НКТР), термодинамические критерии которых хорошо известны [17]. Так, для систем с ВКТР избыточные энталпии и энтропии положительны ($h^e > 0$, $s^e > 0$), а вторые производные средних избыточных энталпий и энтропий по составу отрицательны ($\partial^2 h / \partial \omega_2^2 < 0$, $\partial^2 s / \partial \omega_2^2 < 0$); для систем с НКТР характерны значения $h^e < 0$ и $s^e < 0$, а $\partial^2 h / \partial \omega_2^2 > 0$ и $\partial^2 s / \partial \omega_2^2 > 0$.

Это полностью относится к системам олигомер — олигомер и полимер — полимер. Следовательно, у систем, для которых характерны ситуации, представленные на рис. 1, а и б, следует ожидать наличия НКТР, т. е. совместимые при обычных температурах смеси полимеров должны расслаиваться при нагревании. Наоборот, смеси, для которых характерно эндотермическое смешение и положительные энтропии смешения, должны иметь ВКТР, т. е. смешиваемость полимеров должна возрастать при нагревании. Все это должно отражаться на фазовых диаграммах, которые получены для многих полимерных композиций с помощью различных методов.

Первая фазовая диаграмма для системы полимер — полимер была получена Аллоном с сотр. [148] методом точек помутнения, или методом Алексеева [149]. Впоследствии этот метод был использован и для других полимерных композиций.

Фазовые диаграммы систем олигомер — олигомер и полимер — олигомер приведены в работах [10, 12, 77, 78, 150—157], и некоторые из них представлены на рис. 2. Они характеризуются бинодальми с ВКТР, причем ограниченное смешение наблюдается даже у олигомеров очень низкой молекулярной массы (ММ). С увеличением ММ компонентов положение ВКТР по шкале температур изменяется по-разному. Так, для систем полидиметилсилоксан — полизобутилен, полиэтилен — полизопрен (рис. 2, а и б) с увеличением (ММ) компонентов ВКТР закономерно возрастает, и область гомогенного смешения уменьшается. Смешиваемость олигомеров, содержащих концевые группы, способные к образованию водородных связей (ОН и другие) с неполярными полимерами в области невысоких ММ с увеличением ММ улучшается, и ВКТР понижается (рис. 2, в и г); это связано с уменьшением доли концевых полярных групп, способствующих преимущественному взаимодействию между однородными молекулами. При дальнейшем увеличении молекулярной массы концевые группы уже не играют решающей роли, и ВКТР повышается. Во всех случаях при обычных температурах компоненты ограниченно совмещаются, и их термодинамическая совмести-

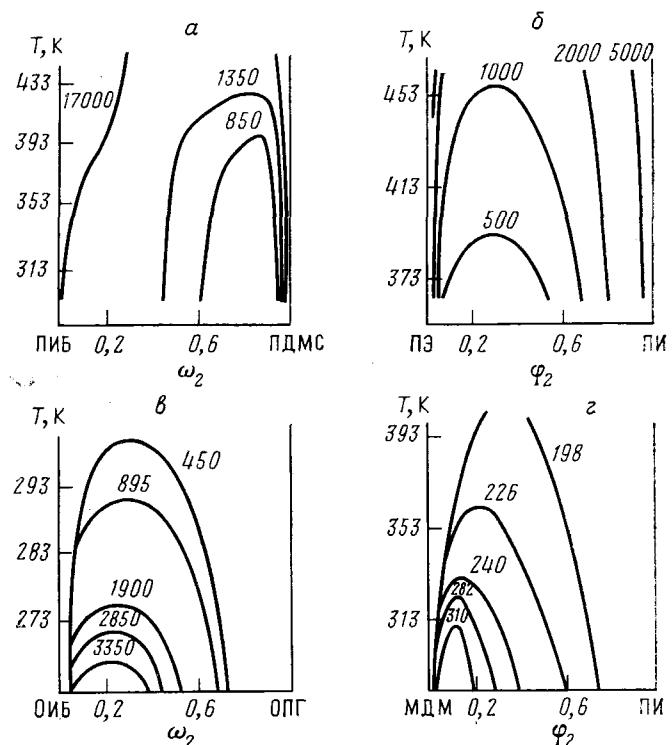


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем: полизобутилен (ПИБ, ММ 250) — полидиметилсилоксан (ПДМС) [148] (а), полиэтилен (ПЭ) — полизопрен (ПИ, ММ 220000) [154] (б), олигонизобутилен (ОИБ, ММ 114) — олигопропиленгликоль (ОПГ) [150] (в), *n*-метилендиметакрилат (МДМ) — полизопрен (ММ 220 000) [154] (г); цифрами на кривых показаны молекулярные массы второго компонента

мость улучшается при нагревании. Однако при смешении полимеров с очень высокой молекулярной массой область гомогенного смешения крайне мала, и ВКТР лежит в недосягаемо высокой области температур, т. е. не реализуется; это отчетливо показано Кулезневым [3]. Расширить область гомогенного смешения и понизить ВКТР можно путем смешения гомополимеров с сополимерами, в макромолекулах которых содержатся остатки тех же мономеров. Это показано на рис. 3, на котором приведены фазовые диаграммы поливинилхлорида с сополимерами винилхлорида и винилацетата [145]. Из рис. 3 видно, что ПВХ ограниченно совмещается с сополимером винилхлорида и винилацетата, содержащим 28,5 мол. % звеньев ВА. Система обладает широкой областью гетерогенного смешения, которая заметно сужается по мере уменьшения числа звеньев ВА в макромолекуле сополимера.

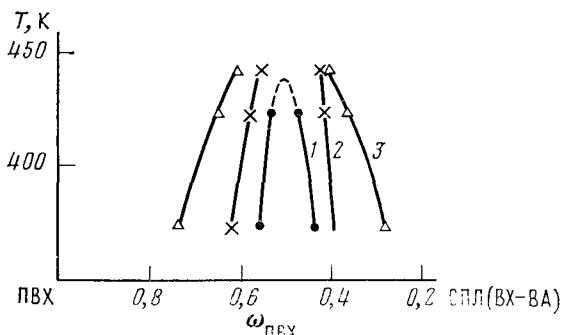


Рис. 3. Фазовые диаграммы смесей ПВХ с сополимерами винилхлорида и винилацетата, содержащими 9,2 (1), 17,1 (2) и 28,5 (3) мас.% последнего [145]

Таблица 4

Фазовые диаграммы систем полимер—полимер

Первый компонент	M_1	Второй компонент	M_2	Метод*	Тип и положение КТР	Ссылки
Поливинилиденфторид	88 000	Полиэтилметакрилат	762 000	М. Т. П.	НКТР; 480 К	[110]
Поливинилиденфторид	88 000	Полиметилакрилат	—	М. Т. П.	НКТР; 560 К	[110]
Поливинилиденфторид	88 000	Полиэтилакрилат	—	М. Т. П.	НКТР; 420 К	[110]
Поли- ϵ -капроплактам	10 000—40 000	Поликарбонат	29 200	М. Т. П.	НКТР; 533—546 К	[110]
Поли-2,2-диметил-1,3-пропиленсукиннат	—	Полигидроксиэфирбисфенола А	23 000	М. Т. П.	НКТР; 440 К	[158]
Поли-2,2-диметил-1,3-пропиленадипинат	—	Полигидроксиэфирбисфенола А	23 000	М. Т. П.	НКТР; 380 К	[158]
Поливинилметиленовый эфир	51 500	Полистирол	10 000—200 000	М. Т. П.	НКТР; 370—480 К	[8, 159]
Сополимер стирола с 28% акрилонитрила	88 600	Полиметилметакрилат	45 600	М. Т. П.	НКТР; 420 К	[160]
Сополимер стирола с 28% акрилонитрила	88 600	Полиэтилметакрилат	438 000	М. Т. П.	НКТР; 465 К	[161]
Сополимер стирола с 28% акрилонитрила	88 600	Поликапrolактон	2 240	М. Т. П.	НКТР; 360 К	[8]
Сополимер α -метилстирола с 30% акрилонитрила	57 000	Полиметилметакрилат	20 000—1 000 000	М. Т. П.	НКТР; 430—480 К	[162]
Сополимер α -метилстирола с 30% акрилонитрила	57 000	Полиэтилметакрилат	438 000	М. Т. П.	НКТР; 440 К	[162]
Сополимер о-хлорстирола с 47% <i>n</i> -хлорстирола	220 000	Полифениленоксид	17 000	О. Ч. Ф.	НКТР; 550 К	[138]
Сополимер стирола с 46% <i>n</i> -фторстирола	52 000	Полифенилекоксид	16 900	О. Ч. Ф.	НКТР; 578 К	[163]
Сополимер акрилнитрила, бутадиена и стирола	—	Полиметилметакрилат	100 000	М. Св.	НКТР; 413 К	[164]
Полиэтилен	29 000	Полизобутилен	1 800 000	М. Св.	НКТР; 363 К	[164]
Поливинилнитрат	—	Полиметилметакрилат	690 000	О. Ч. Ф.	НКТР; 330 К	[165]
Хлорированный полиэтилен (содержание хлора 42%)	300 000	Поливинилхлорид	450 000	О. Ч. Ф., О.Э., Э.М.	НКТР; 400 К	[166]
Хлорированный полиэтилен (содержание хлора 27,4%)	15 200	Полиметилметакрилат	56 000	М. Св.	ВКТР; 340 К; НКТР; 353 К	[167]
Хлорированный полиэтилен (содержание хлора 49,8 и 51,6%)	20 800—25 300	Полиметилметакрилат	12 200—72 800	М. Св.	НКТР; 370—410 К	[168]
Хлорированный полиэтилен (содержание хлора 39,4 и 61,0%)	12 000	Полиметилметакрилат	64 000	Э.-З.Р.С.М.	**	[169]
Поливинилхлорид	140 000	Полиметилметакрилат	64 000—726 000	Э.-З.Р.С.М.	**	[95, 156]
Поливинилиденфторид	65 000	Полиметилметакрилат	104 000	Э.-З.Р.С.М.	488К	[170]
Сополимер бутадиена с 30% стирола	—	цис-Полибутадиен	—	О. Ч. Ф.	ВКТР; 423К	[171]
Натуральный каучук	236 000	Дивиниловый каучук	253 000	Р. Г. Х.	НКТР; 360К	[100]
Этиленпропиленовый каучук (СКЭПТ)	63 000	Фторкаучук	1 000 000	Р. Г. Х.	ВКТР; 620К	[100]

* Обозначения методов получения фазовых диаграмм: М. Т. П.— метод точек помутнения; О. Ч. Ф.— определение числа фаз в системе по T_c ; М. Св.— метод светорассеяния; О. М.— оптическая микроскопия; Э. М.— электронная микроскопия; Э.-З. Р. С. М.— электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ; Р. Г. Х.— расчет из данных газовой хроматографии.

** Растворимость улучшается при повышении температуры; ВКТР выше 433 К.

** Растворимость улучшается при повышении температуры; ВКТР выше 470 К.

Иначе ведут себя полимеры, между макромолекулами которых возможны специфические взаимодействия. При обычных температурах они взаимно растворимы, но их термодинамическая совместимость ухудшается при нагревании, и они характеризуются НКТР. Это впервые для систем полимер — полимер было теоретически предсказано в работах [8, 13], и экспериментально определено для многих полимерных композиций (табл. 4).

Все изложенное выше свидетельствует о том, что термодинамической совместимости полимеров друг с другом способствуют возможность образования совместных структур и сильные энергетические взаимодействия между их макромолекулами. Аморфные олигомеры и полимеры, не содержащие в макромолекулах функциональных групп, не способны к специфическим взаимодействиям, и поэтому, как правило, ограниченно совместимы в широком диапазоне температур. Их совместимость улучшается при нагревании. Плохо совмещаются неполярные и мало полярные кристаллические полимеры друг с другом и с некристаллическими полимерами. Классическими примерами являются смеси полиэтилена с полизобутиленом [4, 134] и смеси стереорегулярных каучуков — полизопренового и полибутадиенового [4]. Это объясняется невозможностью образования общей кристаллической решетки.

Однако отсюда нельзя делать вывода о том, что несовместимость полимеров является правилом, как это считалось со временем работ Добри [172]. Путем подбора полимеров с противоположными по функциональности группами, между которыми могут образоваться Н-связи или электронодонорные связи, а также путем уменьшения размеров алкильных радикалов, экранирующих эти группы, можно направленно создавать термодинамически устойчивые полимерные композиции, что следует использовать исследователям и технологам на практике. Такие композиции теряют термодинамическую устойчивость при нагревании, т. е. обладают низкими критическими температурами растворения, и получать их следует при температурах ниже их НКТР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979, с. 60.
2. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. *Polymer — Polymer Miscibility*. New York — London — Toronto — Sydney — San Francisco: Acad. Press, 1979. Р. 19.
3. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 7.
4. Полимерные смеси/Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М. М.: Мир, 1981.
5. Несторов А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984, с. 300.
6. Krause S. J. *Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem.*, 1972, v. C7. Р. 251.
7. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 1278.
8. McMaster L. P. *Macromolecules*, 1973, v. 6, р. 760.
9. Кулезнев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы/Под ред. Голда Р. Ф. М.: Химия, 1974, с. 8.
10. Koningsveld R., Kleintjens L. A., Schoffellers H. M. *Pure Appl. Chem.*, 1974, v. 39, p. 1.
11. Тагер А. А. Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19А, с. 1659.
12. Koningsveld R., Kleintjens L. A. J. *Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 1977, № 61, p. 221.
13. Patterson D., Robard A. *Macromolecules*, 1978, v. 11, p. 690.
14. Nishi T. J. *Macromol. Sci.: Phys.*, 1980, v. B17, p. 517.
15. Paul D. R., Barlow J. W. J. *Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem.*, 1980, v. C18, p. 109.
16. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 471.
17. Пригожин И., Дэфэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966, с. 510.
18. Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F. *Macromolecules*, 1974, v. 7, p. 667.
19. Scott R. L. J. *Chem. Phys.*, 1949, v. 17, p. 279.
20. Голендер Б. А., Сагдиева З. Г., Фузайлова Ш., Ташмухamedов С. А. Высокомолекулярные соединения, 1976, т. 18Б, с. 688.
21. Тагер А. А., Блинов В. С. Там же, 1978, т. 20Б, с. 657.
22. Davis D. D., Taylor G. N., Kwei T. K. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1981, v. 26, p. 2001.
23. Тагер А. А. Высокомолекулярные соединения, 1972, т. 14А, с. 2690.
24. Tager A. A., Scholohovich T. I., Bessonov J. S. *Europ. Polym. J.* 1975, v. 11, p. 231.
25. Адамова Л. В., Тагер А. А., Карпова Н. Д., Нерущ Н. Т., Салацкин С. Н., Выгодский Я. С., Булгакова И. А. Высокомолекулярные соединения, 1979, т. 21А, с. 388.

26. Тагер А. А., Шолохович Т. И., Шарова И. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С. Там же, 1975, т. 17А, с. 2766.
27. Шолохович Т. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: УрГУ им. А. М. Горького, 1975.
28. Разинская И. Н., Адамова Л. В., Крохина Л. С., Агеева В. А., Мальков В. Д. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21Б, с. 47.
29. Карабанова Л. В., Чеснокова Н. А. Докл. АН УССР, 1980, т. 20Б, № 11, с. 47.
30. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Храмова Т. С., Сергеева Л. М. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20А, с. 46.
31. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. А. Там же, 1982, т. 24А, с. 110.
32. Ташиухамедов С. А., Голобородько В. И., Акбаров Х. И., Гуллямов М. М., Азизов Ш. А., Тиляев Р. С. Там же, 1981, т. 23А, с. 670.
33. Роговина Л. З., Чалых А. Е., Адамова Л. В., Алиев А. Д., Нехаенко Е. А., Валецкий П. М., Слонимский Г. Л., Тагер А. А. Там же, 1980, т. 22А, с. 428.
34. Тагер А. А., Адамова Л. В., Колмакова Л. К., Нохрина Н. Н., Валецкий П. М., Роговина Л. З., Сторожук И. П. Там же, 1982, т. 24А, с. 2040.
35. Тагер А. А., Адамова Л. В. В кн.: Синтез и свойства блоксополимеров. Киев: Наук. думка, 1983, с. 54.
36. Разинская И. Н., Тагер А. А., Извозчикова В. А., Адамова Л. В., Штаркман Б. П. Высокомолекуляр. соединения, 1985, т. 27А, с. 1633.
37. Meier D. I. J. Polym. Sci.: Polym. Symp., 1969, № 26, р. 81.
38. Krause S. Macromolecules, 1970, v. 3, p. 84.
39. Гугенейм Е. Э. Современная термодинамика, изложенная по методу Гиббса. Л.—М.: Госхимиздат, 1941, с. 145.
40. Рusanov A. И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: ЛГУ, 1960, с. 9.
41. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 13.
42. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 44.
43. Wu S. J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem., 1974, v. C10, p. 1.
44. Кулезнев В. Н. Коллоид. журн., 1977, т. 40, с. 407.
45. Липатов Ю. С. Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20А, с. 3.
46. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980, с. 211.
47. Березкин В. Г., Алисаев В. Р., Немировская И. Б. Газовая хроматография в химии полимеров. М.: Наука, 1972, с. 287.
48. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев: Наук. думка, 1976, с. 127.
49. Braun J. M., Guillet J. E. Adv. Polym. Sci., 1976, v. 21, p. 107.
50. Gray D. E. Progr. Polym. Sci., 1977, v. 5, p. 60.
51. Smidsrød O., Guillet J. E. Macromolecules, 1969, v. 2, p. 272.
52. Курс физической химии/Под ред. Герасимова Я. И. М.: Химия, 1969, с. 518.
53. Braun J. M., Guillet J. E. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 557.
54. Вигдергауз М. С., Измайлов Р. И. Применение газовой хроматографии для определения физико-химических свойств веществ. М.: Наука, 1970, с. 69.
55. Waksmundzki A., Suprynowicz L. J. Chromatogr., 1965, v. 18, p. 232.
56. Ваксмундский А., Супринович Л. В кн.: Газовая хроматография. Труды III Всеобщ. конф. по газовой хроматографии. Дзержинск, 1966, с. 260.
57. Вигдергауз М. С., Помазанов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2835.
58. Новицкая Р. Н., Вигдергауз М. С. Там же, 1970, с. 2798.
59. Deshpande D. D., Patterson D., Schreiber H. P., Su C. S. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 530.
60. Prigogin I., Bellemans A., Naar-Colin R. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 751.
61. Delmas G., Patterson D., Samysynski T. J. Polym. Sci., 1962, v. 57, № 165, p. 79.
62. Eichinger B. E., Flory P. J. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2035.
63. Кириллова Т. И. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Свердловск: УрГУ им. А. М. Горького, 1983.
64. Kratochvil P. J. Polym. Sci.: Polym. Symp., 1975, № 50, p. 487.
65. Kratochvil P., Vorlick J., Strakova D., Tuzar Z. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1975, v. 13, p. 2321.
66. Kratochvil P., Strakova D., Tuzar Z. Brit. Polym. J., 1979, v. 9, № 9, p. 217.
67. Kruse W. A., Kirste R. G., Haas J., Schmitt B. J., Stein D. J. Makromol. Chem., 1976, B, 177, S. 1145.
68. Wingmal G. D., Child H. R., Li-Aravena F. Polymer, 1980, v. 21, p. 131.
69. Kambour R. P., Bapp R. C., Macconnachie A., MacKnight W. J. Ibid., 1980, v. 21, p. 133.
70. Hadzioannou G., Stein R., Higgins J. Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1983, v. 24, № 2, p. 213.
71. Ballard G. H., Rayner M. G., Schelten J. Polymer, 1976, v. 17, p. 641.
72. Jelenic J., Kirste R. G., Schmitt B. J., Schmitt-Strecker S. Makromol. Chem., 1979, B, 180, S. 2057.
73. Чалых А. Е., Михайлов Ю. М., Аведеев Н. Н., Лотменцев Ю. М. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 890.
74. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Аведеев Н. Н., Розенберг Б. А. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 2111.
75. Друэй Н. И., Крейтус А. Э., Чалых А. Е. Изв. АН ЛатвССР, 1981, № 2, с. 199.
76. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Успехи химии, 1982, т. 60, с. 1733.

77. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Кузаев А. И., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26А, с. 1020.
78. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Успехи химии, 1984, т. 53, с. 1827.
79. Gee G. Quart. Rev. Chem. Soc., 1947, v. 1, № 1, p. 265.
80. Flory P. J., Eichinger B. E., Orwoll R. A. Macromolecules, 1968, v. 1, p. 287.
81. Тагер А. А. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26А, с. 659.
82. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 248.
83. Olabisi O. Macromolecules, 1975, v. 8, р. 316.
84. Walsh D. J., McKeown J. G. Polymer, 1980, v. 21, p. 1330.
85. Koleske J. V., Lundberg R. D. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1969, v. A2, p. 795.
86. Schurer J. W., de Boer A., Challa G. Polymer, 1975, v. 16, p. 201.
87. Robeson L. M. J. Polym. Sci.: Polym. Letters, Ed., 1978, v. 16, p. 261.
88. Aubin M., Prud'homme R. E. Macromolecules, 1980, v. 13, p. 365.
89. Aubin M., Prud'homme R. E. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1981, v. 19, p. 1245.
90. Ziska J. J., Barlow J. W., Paul D. R. Polymer, 1981, v. 22, p. 918.
91. Coleman M. H., Zarian J. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 1979, v. 17, p. 837.
92. Coleman M. H., Varnell D. F. Ibid. 1980, v. 18, p. 1403.
93. Varnell D. F., Coleman M. H. Polymer, 1981, v. 22, p. 1324.
94. Walsh D. J., McKeown J. G. Ibid., 1980, v. 21, p. 1335.
95. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 1664.
96. Разинская И. И., Штаркман Б. П., Батуева Л. И., Тывес Б. С., Шлыкова М. Н. Там же, 1979, т. 21А, с. 1860.
97. Шеппарт У., Шарте К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972, с. 480.
98. Rowlinson J. S. Liquids and Liquid Mixtures, London: Butterworths Sci. Publ., 1959, p. 171.
99. Панишин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская У. С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978, с. 80.
100. Кириллова Т. И., Тагер А. А., Френкель Р. Ш. Высокомолекуляр. соединения, 1984, т. 26А, с. 1584.
101. Nolands J. S., Hsu N. N.-C., Saxon R., Schmitt J. M. Advances in Chemistry Series, 1971, № 99, p. 15.
102. Wahrmund D. C., Bernstein R. E., Barlow J. W., Paul D. R. Polym. Eng. Sci., 1978, v. 18, p. 677.
103. Nishi T., Wang T. T. Macromolecules, 1975, v. 8, p. 909.
104. Kwei T. K., Patterson G. D., Wang T. T. Ibid., 1976, v. 9, p. 780.
105. Hourston D. J., Hughes I. D. Polymer, 1977, v. 18, p. 1175.
106. Roerdink E., Challa G. Ibid., 1978, v. 19, p. 173.
107. Douglass D. C., McBrierty V. J. Macromolecules, 1978, v. 11, p. 766.
108. Bernstein R. E., Paul D. R., Barlow J. W. Polym. Eng. Sci., 1978, v. 18, p. 683.
109. Bernstein R. E., Wahrmund D. C., Barlow J. W., Paul D. R. Ibid., 1978, v. 18, p. 1220.
110. Bernstein R. E., Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W. Macromolecules, 1977, v. 10, p. 631.
111. Di Paola-Baranyi G., Fletcher S. J., Degre P. Ibid., 1982, v. 15, p. 885.
112. Paul D. R., Barlow J. W., Bernstein R. E., Wahrmund D. C. Polym. Eng. Sci., 1978, v. 18, p. 1225.
113. Роберт Дж., Кассерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1968, т. 1, с. 460.
114. Wahrmund D. C., Paul D. R., Barlow J. W. J. Appl. Polym. Sci. 1978, v. 22, p. 2155.
115. Nassar T. R., Paul D. R., Barlow J. W. Ibid., 1979, v. 23, p. 85.
116. Mohn R. N., Paul D. R., Barlow J. W., Cruz C. A. Ibid., 1979, v. 23, p. 575.
117. Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W. Ibid., 1979, v. 23, p. 589.
118. Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W. Ibid., 1979, v. 24, p. 2102.
119. Cruz C. A., Barlow J. W., Paul D. R. Ibid., 1979, v. 24, p. 2399.
120. Cruz C. A., Barlow J. W., Paul D. R. Macromolecules, 1979, v. 12, p. 726.
121. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Сивкова Е. Я., Ануфриев В. А., Выгодский Я. С., Салазкин С. Н. Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21А, с. 2136.
122. Мур В. Р. В сб.: Целлюлоза и ее производные/Под ред. Байклиза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974, с. 412.
123. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Выш. школа, 1976, с. 102.
124. Белоусов В. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970, с. 30.
125. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата: Наука, 1977, с. 264.
126. Кабанов Б. А., Паписов И. М. Высокомолекуляр. соединения, 1979, с. 21А, с. 243.
127. Тагер А. А., Адамова Л. В., Морквина Л. И. Там же, 1983, т. 25А, с. 1413.
128. Schulz A. R., Beach B. M. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 902.
129. Fried J. R., Karasz F. E., MacKnight W. J. Ibid., 1978, v. 11, p. 150.
130. Vucoovic R., Karasz F. E., MacKnight W. J. J. Appl. Polym. Sci., 1983, v. 28, p. 219.
131. Feldman D., Crusos A., Unggureanu C. J. Macromol. Sci.: Phys., 1977, v. B14, p. 573.
132. Резникова Р. А., Зайончковский А. Ф., Вогоцкий С. С. Коллоид. журн., 1953, т. 15, с. 108.
133. Киселева Р. С., Миндиашов Х. Г., Ионкин В. С., Губанов Э. Ф., Ушакова Г. Г., Голикова Ф. А., Зеленев Ю. В., Воскресенский В. А. Высокомолекуляр. соединения, 1972, т. 14А, с. 2078.

134. Годовский Ю. К., Бессонов Н. П. Там же, 1979, т. 21А, с. 2293.
135. Hammer C. F. *Macromolecules*, 1971, v. 4, p. 69.
136. Pigłowski J., Skowronski T. *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, B. 88, № 1365, S. 165.
137. Stein D. J., Jung R. H., Illers K. H., Hendus H. *Ibid.*, 1974, B. 36, № 520, S. 89.
138. Alexandrovich P., Karasz F. E., MacKnight W. J. *Polymer*, 1977, v. 18, p. 1022.
139. Molau G. E. *J. Polym. Sci.: Polym. Letters. Ed.*, 1965, v. B3, p. 1007.
140. Бакеев Н. Ф., Жарикова З. Ф., Малинский Ю. М., Июнников А. Л. Высокомолекулярные соединения, 1977, т. 19Б, с. 832.
141. Kotlinsky F., Markert G. *Advances in Chemistry Series*, 1971, № 99, p. 175.
142. Landi V. R. *Rubber Chem. and Technol.*, 1975, v. 45, p. 222.
143. Amrani F., Ju Ming Hung, Morawetz H. *Macromolecules*, 1980, v. 13, p. 649.
144. Тагер А. А., Блинов В. С., Бессонов Ю. С., Хохлев В. Ю., Емельянов Д. И., Мячев В. А. Высокомолекулярные соединения, 1984, т. 26А, с. 482.
145. Блинов В. С., Тагер А. А., Чалых А. Е., Родионова Т. А., Кронман А. Г., Рубцов А. Е. Там же, 1985, т. 27А, с. 2286.
146. Тагер А. А., Бессонов Ю. С., Руденко И. В. Там же, 1980, т. 22Б, 436.
147. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М.: Химия, 1981, с. 20.
148. Allen G., Gee G., Nicholson J. P. *Polymer*, 1961, v. 2, p. 8.
149. Алексеев В. Ф. Журн. Русского физико-химич. о-ва, 1877, т. 9, № 1, с. 208.
150. Wolf B. A., Blaum G. J. *Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 1977, № 61, p. 251.
151. Nojima S., Nose T. *Polymer J.*, 1982, v. 14, № 4, p. 269.
152. Friday A., Cooper D. R., Booth C. *Polymer*, 1977, v. 18, p. 171.
153. Wang T. T., Zupko H. M. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1981, v. 26, p. 2391.
154. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М. Докл. АН ССР, 1978, т. 238, с. 893.
155. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолекулярные соединения, 1980, с. 22Б, с. 464.
156. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Там же, 1981, т. 23Б, с. 169.
157. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Там же, 1982, т. 24А, с. 460.
158. Harris J. E., Goh S. H., Paul D. R., Barlow J. W. J. *Appl. Polym. Sci.*, 1982, v. 27, p. 839.
159. Nishi T., Kwei T. K. *Polymer*, 1975, v. 16, p. 285.
160. MacMaster L. P. *Advances in Chemistry Series*, 1975, № 142, p. 43.
161. Goh S. H., Paul D. R., Barlow J. W. *Polym. Eng. Sci.*, 1978, v. 22, p. 34.
162. Chiou J. S., Paul D. R., Barlow J. W. *Polymer*, 1982, v. 23, p. 1543.
163. Vuković R., Kuresević V., Karasz F. E., MacKnight W. J. *Thermochim. Acta*, 1982, v. 54, p. 349.
164. Андреева В. М., Тюкова И. С., Тагер А. А., Глазовская Н. А., Зайцева Л. В. Высокомолекулярные соединения, 1985, т. 27Б, с. 526.
165. Akiyama S., Katsumoto I., Nakata M., Kaneko R. *Kobunshi Ronbunshi*, 1976, v. 33, № 4, p. 238. РЖ «Химия» 19C157 (1976).
166. Doubé C. P., Walsh D. J. *Polymer*, 1979, v. 20, p. 1115.
167. Walsh D. J., Shi Laighe, Chai Zhikuan. *Ibid.*, 1981, v. 22, p. 1005.
168. Walsh D. J., Higgins J. S., Chai Zhikuan. *Ibid.*, 1982, v. 23, p. 336.
169. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Докл. АН ССР, 1983, т. 270, с. 382.
170. Чалых А. Е., Алиев А. Д., Рубцов А. Е. Высокомолекулярные соединения, 1983, т. 25 А, с. 2217.
171. Пестов С. С., Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Коллоид. журн., 1978, т. 40, с. 705.
172. Dobry A., Boyer-Kamenoki F. J. *Polym. Sci.*, 1947, v. 2, p. 90.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького, Свердловск