

УДК 541.64 : 620.168.3

**МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИМЕРНЫМИ ДОБАВКАМИ***Нестеров А. Е., Лебедев Е. В.*

Рассмотрены условия термодинамической совместимости полимеров и способы ее усиления. Изучено влияние различных факторов на концентрационно-температурные пределы совместимости, процессы стабилизации дисперсий и способы улучшения адгезии между фазами в смесях из термодинамически несовместимых полимеров. Рассмотрены вопросы улучшения физико-механических характеристик дисперсий полимеров.

Библиография — 200 ссылок.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

I. Введение	1384
II. Совместимость полимеров и способы ее регулирования	1385
III. Стабилизация дисперсий и регулирование свойств материалов на основе смесей термодинамически несовместимых полимеров	1394
IV. Заключение	1399

**I. ВВЕДЕНИЕ**

Ускорение научно-технического прогресса требует создания новых материалов с нужным комплексом свойств. В решении этой задачи в настоящее время все возрастающую роль приобретают композиционные материалы, в состав которых входят полимеры, наполненные разнообразными наполнителями, смеси и сплавы двух или более полимеров и т. д.

Поскольку получение новых полимерных материалов с нужными свойствами уже не может целиком основываться на синтезе новых высокомолекулярных соединений, на повестку дня ставятся вопросы модификации уже выпускаемых промышленностью полимеров и получение на их основе материалов с нужными свойствами. Одним из наиболее доступных и экономически выгодных путей модификации является получение смесей и сплавов двух или более полимеров, взаимопроницающих сеток и т. п. Свойства таких систем определяются их структурой, формирование которой связано с термодинамической совместимостью или несовместимостью компонентов и механизмом фазового разделения в условиях приготовления композиции и ее переработки в изделия. Практика получения и эксплуатации изделий из подобных материалов показывает, что для достижения желаемых свойств в одних случаях необходима термодинамическая совместимость компонентов, а в других случаях она, наоборот, нежелательна. Так, например, высказывается мнение [1], что по механическим свойствам двухфазные смеси превосходят однофазные и что деление систем на термодинамически совместимые или несовместимые не имеет большой практической ценности. В то же время анализ литературных данных привел авторов [2] к выводу, что в целом лучшие свойства имеют материалы, получаемые на основе совместимых систем. Из термодинамически совместимых полимеров можно получить истинно гомогенный продукт. В случае совместимых систем наблюдается синергизм ряда важных физико-механических свойств, таких, как модули и прочность, обеспечивается прозрачность материалов и другие преимущества [3—8]. Совместимость полимеров гарантирует и эксплуатационную надежность изделий из них, особенно в условиях переменных нагрузок и разных температурных режимов.

В связи с этим в последние годы поиску термодинамически совместимых полимерных пар уделяется большое внимание, особенно за рубежом, и в этом направлении достигнут существенный прогресс: в настоящее время уже обнаружено около 300 термодинамически совместимых полимерных пар [8—12].

В тех случаях, когда для достижения необходимых свойств используются смеси термодинамически несовместимых полимеров (ударопрочные пластики, некоторые адгезивы и др.), необходима стабилизация дисперсий, поскольку из-за слабой адгезии между фазами в этих случаях возникают трудности в достижении желаемой степени диспергирования компонентов смесей при их переработке, ухудшается их стабильность как в процессе приготовления, так и при эксплуатации [3]. Слабая адгезия между фазами во многих случаях ухудшает механические свойства [3, 13—16]. В связи с этим в настоящее время много внимания уделяется вопросам стабилизации такого рода смесей, улучшения адгезии между фазами и т. д.

В настоящем обзоре обобщены литературные данные о совместимости полимеров и ее зависимости от различных факторов. Рассмотрены также вопросы стабилизации дисперсий и регулирования свойств материалов, создаваемых из смесей термодинамически несовместимых полимеров.

## II. СОВМЕСТИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ И СПОСОБЫ ЕЕ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Вопросам совместимости полимеров и поиску термодинамически совместимых полимерных систем посвящено большое число как оригинальных публикаций, так и обзоров и монографий [2, 8, 12, 17, 18]. Исследование термодинамической совместимости полимеров позволило прийти к заключению, что в подавляющем большинстве случаев она обусловлена специфическими взаимодействиями, которые обеспечивают экзотермичность процесса смешения, т. е. приводят к отрицательной энтальпии смешения [3, 10, 18—22]. Как было впервые экспериментально показано в работах [23, 24], энтропия смешения термодинамически совместимых полимеров также отрицательна. На этом основании в качестве одного из условий совместимости полимеров друг с другом было выдвинуто требование  $\Delta S < 0$  [25]. Коль скоро энтальпия и энтропия совместимых систем отрицательны, эти системы должны расслаиваться при нагревании, т. е. характеризоваться наличием нижней критической температуры смешения (НКТС). Действительно, большинство из найденных до сих пор термодинамически совместимых полимерных пар обладают НКТС [9—11]. Верхние критические температуры смешения (ВКТС) характерны главным образом для олигомер-олигомерных, олигомер-полимерных смесей, смесей полимеров с пластификаторами и некоторых гомополимеров с сополимерами [11, 26—30].

Для обоснования экзотермичности процесса смешения была предложена концепция «взаимодополняющего различия» [17], сущность которой заключается в том, что макромолекулы смешиваемых полимеров должны содержать группы, дополняющие друг друга и способные образовывать между собой водородные связи или электронодонорно-акцепторные комплексы. Фактически та же концепция лежит в основе рассмотрения растворов полимеров [31]. Несколько иной подход использован в работе [32] для описания процессов смешения гомополимеров с сополимерами переменного состава (модель бинарных взаимодействий). Рассмотрим эти подходы на конкретных примерах.

### 1. Образование ионных пар

Известно, что полистирол несовместим с полиакрилатом и полиизобутиленом [33]. Между тем полистирол, модифицированный сульфокислотой или 4-винилпиридином, совмещается с этими полимерами, если полиакрилат, например, модифицировать 4-винилпиридином, а поли-

изобутилен — сульфокислотой [34]. Такие смеси будут совместимы во всем диапазоне составов при условии, что число модифицирующих групп в каждом полимере превышает 5% [34]. Причиной совместимости является образование ионных пар в результате протонизации пиридинового кольца сульфокислотной группой. Кулоновского взаимодействия между ионами достаточно для обеспечения совместимости. Аналогично образование стабильных межмолекулярных пиридин-карбоксилатных связей (ионных пар) обеспечивает совместимость таких противоположно заряженных полиэлектролитов, как сополимер бутадиен—метакриловая кислота и бутадиен—2-метил-5-винилпиридииниодид [35, 36]. Образование ионных пар приводит к совместимости литиевых солей сополимера стирол—метилметакрилат с полиэтиленоксидом и полипропиленоксидом [37—39], а также литиевых солей сополимера этилакрилат—акриловая кислота с полиэтиленимином [40]. Показано [38], что увеличение радиуса катиона (замена Li на K или Na) в солях сополимера стирол—метилметакрилат, содержащем 10,4 мол.% акрилата, понижает температуру фазового разделения его смесей с полиэтилен- и полипропиленоксидами (системы с НКТС).

## 2. Другие специфические взаимодействия

Полиолефины с большими молекулярными массами, как правило, несовместимы с другими полимерами [33]. Однако хлорирование полиэтилена, например, приводит к тому, что он становится совместимым с поливинилхлоридом [41—43], полиметилметакрилатом (при содержании в полиэтилене от 27 до 50% хлора) [44—46], с поликапролактоном (при содержании в полиэтилене более 25% хлора) [47] и с полинеопентилгликольадипинатом (при содержании в полиэтилене от 42 до 48% хлора) [48]. Совместимость хлорированного полиэтилена, например, с полиметилметакрилатом объясняют отрицательной энтальпией смешения, которая может быть обусловлена образованием водородных связей между  $\alpha$ -водородными атомами полиэтилена с  $C=O$ -группами полиметилметакрилата или диполь-дипольными взаимодействиями типа  $C=O \dots Cl-C$  [44]. В частности, совместимость хлорированного полипропилена с полиэфирами авторы [49] объясняли диполь-дипольными взаимодействиями типа  $C=O \dots Cl-C$ , поскольку использованный в этой работе хлорированный полипропилен не имел достаточного количества  $\alpha$ -атомов водорода для образования водородных связей с  $C=O$ -группами полиэфиров.

Для оценки наличия специфических взаимодействий (например, водородных связей) в последние годы широко применяют метод Фурье-преобразования ИК-спектров [50—62]. На примере смесей поли-4-винилфенола с сополимерами этилен—винилацетат было показано [52], что этот метод позволяет даже количественно оценить силу и число межмолекулярных связей и их зависимость от температуры. В работе [52] для оценки доли карбонильных групп, участвующих в образовании Н-связей, и теплоты образования комплекса были использованы измерения интенсивности полос поглощения в области  $1738$  и  $1708\text{ см}^{-1}$  (частоты свободных и связанных с водородом  $C=O$ -групп). Расчеты проводили для двух образцов: один из них получали из раствора и высушивали при комнатной температуре, а другой предварительно прогревали до  $463\text{ К}$ . Спектры первого образца получали при нагревании, второго — при охлаждении. В первом случае свободные карбонилы участвовали в образовании водородных связей. Если интенсивности (площади) полос поглощения вблизи  $1738$  и  $1708\text{ см}^{-1}$  для высушенной из раствора пленки обозначить через  $I_1$  и  $I_2$  соответственно, а для прогретой — через  $I_1'$  и  $I_2'$ , то

$$a_2(I_1 - I_1') = a_1(I_2' - I_2),$$

откуда

$$a_1/a_2 = (I_1 - I_1')/(I_2' - I_2),$$

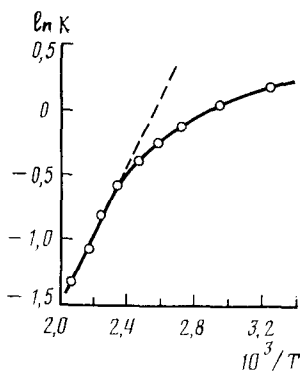


Рис. 1

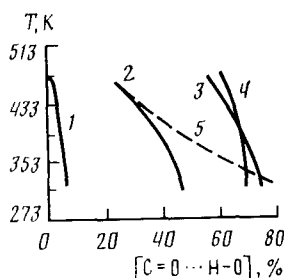


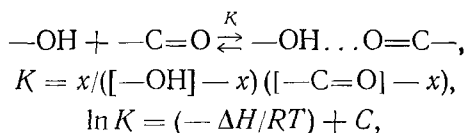
Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\ln K$  от  $1/T$  для смеси состава 8:8 поли-4-винилфенола с сополимером этилен — винилацетат (45% винилацетата) [52]

Рис. 2. Зависимость доли  $C=O$ -групп, участвующих в образовании водородных связей, от температуры для смесей поли-4-винилфенола с сополимерами этилен — винилацетат состава 8:2 при различном содержании винилацетата в сополимере [52]. (1—4 — экспериментальные данные, 5 — расчет). Содержание винилацетата в сополимере (в %): 1 — 25, 2, 5 — 45, 3 — 70, 4 — 100

где  $a_1$  и  $a_2$  — коэффициент поглощения для полос  $1738$  и  $1708\text{ см}^{-1}$  соответственно. Определив отношение  $a_1/a_2$ , можно рассчитать долю карбонильных групп, участвующих в образовании Н-связей.

Для расчета силы межмолекулярных взаимодействий комплекс состава 1:1 представляется как смесь поли-4-винилфенола с сополимером этилен — винилацетат с молярными концентрациями, обозначаемыми как  $[-OH]$  и  $[-C=O]$  соответственно. Через  $x$  обозначается концентрация карбонильных групп, участвующих в образовании Н-связей. Тогда упрощенно



где  $K$  — константа равновесия,  $\Delta H$  — энтальпия образования комплекса.

Зависимость  $\ln K$  от  $1/T$  представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, ниже температуры стеклования системы ( $T_g = 360\text{ K}$ ) зависимость  $\ln K$  от  $1/T$  становится нелинейной, что может быть связано с неравновесностью системы. Из начального участка зависимости  $\ln K = f(1/T)$  были определены значения  $\Delta H$  и  $C$ , которые оказались равными  $21,4\text{ кДж/моль}$  и  $-6,55$  соответственно. Взяв за основу эти значения, авторы работы [52] рассчитали долю карбонильных групп, участвующих в образовании Н-связей, и нашли, что при температурах ниже  $T_g$  она превышает экспериментальную величину (кривые 2 и 5 на рис. 2). Это свидетельствует о том, что ниже  $T_g$  система действительно неравновесна, возможно, из-за малой подвижности макромолекул в этих условиях. С увеличением содержания винилацетата в системе температура расслабления увеличивается, т. е. разрешение водородных связей происходит при более высокой температуре (рис. 2). Предложено даже приблизительно оценивать НКТС на основании температурной зависимости сдвига частот валентных колебаний  $C=O$ -группы [53]. Так, например, этим методом в работе [53] было показано, что для смесей хлорированный поливинилхлорид — сополимер этилен — винилацетат НКТС должна наблюдаться в области температур  $363\text{—}383\text{ K}$ , а для смесей поливинилхлорид — сополимер этилен — винилацетат — в области  $383\text{—}403\text{ K}$ .

Сдвиг полос поглощения гидроксильной группы ( $3700\text{—}3100\text{ см}^{-1}$ ) наблюдали в смесях поливинилметилового эфира с поликапролактоном

[57], поливинилметилового эфира с полигидроксильным эфиром бисфенола-А при увеличении содержания последнего [58]. Наличие специфических взаимодействий обнаружено этим методом также в смесях поликарбоната с полигексаметиленадипинатом [59], поликапролактона с гомо- и сополимерами поливинилиденфторид—винилхлорид и винилиденхлорид—акрилонитрил [59, 60], поливинилхлорида с поли-ε-капролактоном [51], поливинилхлорида с поли-α-метил-α-н-пропил-β-пропиолактоном и поли-β-валеролактоном [50], поливинилхлорида с сополимерами этилен—диметакриламид, этилендиметакрилат—этилакрилат—СО, этилендиметакрилат—винилацетат—СО, этилендиметакрилат—этилгексилакрилат—СО [62], поливинилхлорида с сополимерами этилен—винилацетат [53], поливинилиденфторида с полиметилметакрилатом [52], а также сополимера стирол—аллиловый спирт с поливинилацетатом, поликарбонатом и полиметилметакрилатом разной стереорегулярности [61]. В смесях сополимера стирол—аллиловый спирт с поликарбонатом максимальная степень совместимости достигалась при содержании ОН-групп в сополимере ~9%, а в его смесях с поликапролактоном зависимость параметра термодинамического взаимодействия от содержания ОН-групп проходила через минимум, положение которого соответствовало содержанию этих групп в сополимере ~3% [61, 63]. Образование водородных связей является причиной совместимости поли-4-винилгексафторметилкарбинола и его сополимеров со стиролом (при содержании стирола от 0,1 до 12%), полиметил-, полиэтил- и полибутилметакрилатами, с поликапролактоном и поливинилметиловым эфиром [55], а также с поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксисбисфенол-А-карбонатом [56]. В этих системах водород гексафторкарбинольной группы образует водородную связь с карбонильными, эфирными и карбонатными группами примесных полимеров. При этом повышение содержания ОН-групп в сополимере приводит к повышению температуры фазового разделения (системы с НКТС).

Много работ посвящено исследованию совместимости поливинилхлорида с другими полимерами [64—84]. Характерной особенностью этих смесей является то, что в них могут образовываться как водородные, так и электронодонорно-акцепторные связи [18, 85, 86]. Поливинилхлорид совместим с полиалкилакрилатами в том случае, если число углеродных атомов в алкильном радикале меньше 4, а с полиалкилметакрилатами, если оно меньше 6. Отсюда следует, что поливинилхлорид должен смешиваться с полиметилметакрилатом. На практике для этой системы получены противоречивые результаты. Так, в работе [67] обнаружено наличие в этой системе НКТС, а в работах [83, 84] — ВКТС! Авторы [67] объясняют эти противоречия неравновесностью системы. С этой точки зрения представляют интерес результаты работы [87], где исследовалась совместимость поливинилхлорида с полиалкилакрилатами и полиалкилметакрилатами. Было обнаружено, что кривая зависимости параметра термодинамического взаимодействия Флори—Хаггинса  $\chi_{12}$  от длины алкильной группы в полиалкилметакрилатах или полиалкилакрилатах проходит через минимум, т. е. существует некоторая минимальная концентрация сложноэфирных групп, при которой эти полимеры смешиваются с поливинилхлоридом. Этот факт пытались объяснить соотношением специфических и дисперсионных взаимодействий [87]. С этой целью измеряли теплоту смешивания олигомеров, моделирующих полиметакрилаты и полиакрилаты ( $M=1000\div 3000$ ), с хлорированным парафином ( $M=437$ , содержание хлора 53,1%), моделирующим поливинилхлорид. Теплоты (энтальпии) смешения, измеренные калориметрически, во всех случаях оказались отрицательными, за исключением смеси с олигометакрилатом. Был оценен вклад в теплоту смешения дисперсионных, рассчитанных на основе теории параметров растворимости, и специфических (разность между общей и рассчитанной теплотами смешения) взаимодействий и обнаружено, что для обеспечения совместимости необходимо, чтобы специфические взаимодействия перекрывали дисперсионные. Теплота смешения модельных соединений четко коррелировала с

совместимостью соответствующих высокомолекулярных компонентов. Однако надежной корреляции между теплотами смешения и параметрами термодинамического взаимодействия  $\chi_{12}$  не наблюдалось, что по-видимому, может быть обусловлено вкладом в параметр  $\chi_{12}$  некомбинаторной энтропии смешения [18].

В связи с использованием в ряде работ модельных низкомолекулярных аналогов следует отметить предложенный в [88] метод определения теплот смешения совместимых полимеров путем измерения тепловых эффектов в процессе фазового разделения. Для таких измерений применяют дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Знак пика ДСК зависит от знака теплоты смешения: экзотермической теплоте смешения соответствует эндотермическая теплота фазового разделения и наоборот. Величина пика ДСК, пропорциональная интегральной теплоте фазового разделения, приблизительно соответствует общей теплоте смешения. Метод опробован на примере смеси полиэтилакрилата с поливинилденфторидом. Теплоты смешения, найденные этим методом, согласуются с соответствующими величинами для олигомерных смесей того же типа, полученными калориметрически.

Специфическими взаимодействиями объясняют термодинамическую совместимость хлорированного поливинилхлорида (содержание хлора 67,2%) с поликапролактоном, полигексаметиленсебацнатом, поли- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -*n*-пропил- $\beta$ -пропиолактоном, поливалеролактоном, полиэтиленадипинатом, полиэтиленсукцинатом и поли- $\beta$ -пропиолактоном [65, 69]. На примере смеси поли- $\epsilon$ -капролактона с  $\alpha$ -дейтерированным поливинилхлоридом, растворов поликапролактона в четыреххлористом углероде, тетрагидрофуране и хлороформе, а также метилацетата (как модельного аналога сложноэфирных групп) в чистом виде и в растворе в четыреххлористом углероде было показано, что в системах типа поливинилхлорид — поликапролактон имеют место взаимодействия —CH...ООС—: между —CH(D)-группами поливинилхлорида и —COO-группами поликапролактона (54). Совместимость сополимеров винилиденхлорид—акрилонитрил (20%), винилиденхлорид—винилацетат (20%) и винилиденхлорид—винилхлорид (12%) с поликапролактоном, полигексаметиленсебацнатом, поли- $\alpha$ -метил- $\alpha$ -*n*-пропил- $\beta$ -пропиолактоном и полиэтиленгликольадипинатом обусловлена взаимодействием диполей C=O и C—Cl [89]. При этом измененный параметр термодинамического взаимодействия является функцией состава смеси. Интересно, что полилактоны несовместимы с поливинилфторидом и поливинилиденфторидом [79]. Полагают [79], что это связано с существенным различием электроотрицательности, атомных радиусов и молярного притяжения атомов хлора и фтора (фтор более отрицателен, чем хлор, вследствие чего он образует более прочные химические связи с другими атомами [90]). Совместимость полилактонов с поливинилбромидом выше, чем с поливинилхлоридом. В то же время поливинилиденфторид совместим со многими полиалкилметакрилатами и полиалкилакрилатами [91, 92], содержащими небольшие по длине алкильные радикалы.

Взаимодействием атомов хлора с C=O-группами объясняется также совместимость хлорированных полимеров (поливинилхлорид, хлорированный поливинилхлорид, хлорированный полиэтилен) с полиэтилен-, полибутилен- и полигексаметилентерефталатами, а также полиэфиров типа поликапролактона, поли-2,2-диметил-1,3-пропиленадипината, поли-1,4-циклогександиметилсукцината и поли-2,2-диметил-1,3-пропиленсукцината с хлорированными полимерами [93—96]. Совместимость достигается при высоком содержании хлора и определенной концентрации C=O-групп в полимерах [97]. Соотношением  $\text{CH}_2/\text{COO}$  определяется область совместимости гидроксиэтилового эфира бисфенола-А с алифатическими полиэфирами [96], хлорированного поливинилхлорида с полиэфирами [69], поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида с алифатическими полиэфирами и др. [98]. Следовательно, можно было ожидать, что введение C=O-групп в соответствующий полимер или сополимер должно обеспечивать его совместимость, например, с хлорированными полимера-

ми, что и было подтверждено экспериментально [62, 99, 100]. Предполагается, что во всех приведенных примерах совместимость обусловлена образованием водородных связей между  $\alpha$ -водородными атомами поливинилхлорида и C=O-группами примесных полимеров или сополимеров.

Интересные результаты получены при исследовании влияния положения заместителя на совместимость поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида с галогензамещенными сополимерами стирола [101—103]. Как известно, этот полимер совместим с полистиролом [33], но несовместим ни с поли-*o*-хлорстиролом, ни с поли-*n*-хлорстиролом, ни с поли-*o*-фторстиролом [101, 102]. С сополимерами стирол—галогензамещенный стирол полифениленоксид совмещается лишь при определенных содержаниях галогензамещенного стирола [105]. Так, с сополимерами *o*-хлорстирол-*n*-хлорстирол полифениленоксид совместим при содержании *n*-хлорстирола в сополимере от 23 до 65%. Он совместим также с сополимерами *o*-фторстирол—*o*-хлорстирол при содержании *o*-хлорстирола от 15 до 36% и с сополимерами *o*-фторстирол-*n*-хлорстирол при содержании *n*-хлорстирола от 5 до 80% [102]. Однако полифениленоксид не совместим с сополимером *n*-хлорстирол—*n*-фторстирол любого состава [102, 103]. Авторы считают, что в приведенных примерах совместимость определяется эффектами отталкивания, а несовместимость — специфическими взаимодействиями между различными ковалентно-связанными сомономерами [103]. При этом содержание галогена в сополимере стирол—галогензамещенный стирол, при котором полифениленоксид совместим с сополимером, зависит от типа галогена и увеличивается в следующей последовательности  $o\text{-Br} < n\text{-F} < n\text{-Br} < o\text{-Cl} < o\text{-F}$ .

Следует отметить, что в смесях гомополимеров с сополимерами переход от совместимости к несовместимости происходит очень резко уже при незначительном изменении состава сополимера [97, 104—106]. Общей характерной чертой таких смесей является наличие так называемых «окоп совместимости», которые наблюдаются и в том случае, когда соответствующие гомополимеры несовместимы. Так, например, ни полистирол, ни полиакрилонитрил не совмещаются с полиметил- и полиэтилметакрилатами. Однако с ними совместим сополимер стирол—акрилонитрил [107, 108]. Соплимеры этилен—винилацетат и бутадиен—акрилонитрил совместимы с поливинилхлоридом, но соответствующие гомополимеры с ним несовместимы [73].

Ясно, что только чисто специфическими межмолекулярными взаимодействиями такое поведение подобных систем объяснить нельзя. Для описания термодинамического поведения такого рода систем была предложена модель бинарных взаимодействий [32], которая включает в себя внутри- и межмолекулярные взаимодействия. В этой модели смесь сополимера с гомополимером рассматривается как тройная система, включающая в качестве компонентов сомомеры 1 и 2 сополимера, объемные доли которых составляют  $\phi_1'$  и  $\phi_2'$  соответственно, и гомополимер 3, отличающийся по составу от 1 и 2. Учитываются три типа взаимодействий: 1 с 2, 1 с 3 и 2 с 3. В качестве характеристики взаимодействий используют параметр  $B_{ij}$ , связанный с обычно применяемым параметром термодинамического взаимодействия Флори—Хаггинса  $\chi_{ij}$  соотношением

$$\frac{B_{ij}}{RT} = \frac{\chi_{ij}}{V_i} = \frac{\chi_{ji}}{V_j} = \bar{\chi}_{ij},$$

где  $V_i$  и  $V_j$  — молярные объемы звеньев компонентов  $i$  и  $j$ . Для эффективного параметра взаимодействия можно записать

$$B = B_{13}\phi_1' + B_{23}\phi_2' - B_{12}\phi_1'\phi_2', \quad (1)$$

где  $B_{12}$  — параметр взаимодействия между компонентами сополимера 1 и 2,  $B_{13}$  и  $B_{23}$  — параметры взаимодействия сомономеров (1 и 2) сополимера с мономерной единицей гомополимера (компонент 3). Первые два члена в уравнении (1) характеризуют добавочные взаимодействия по-

лимера 3 с сомономерами 1 и 2, а третий член — взаимодействие между сомономерами 1 и 2 в сополимере. Из уравнения (1) видно, что если  $B_{12} > 0$ , то сомомеры 1 и 2 «неподобны» друг другу [18] и силы отталкивания между ними приводят к значениям  $B$ , меньшим аддитивных. Если же  $B_{12} < 0$ , то значения  $B$  больше аддитивных. На рис. 3 схематически показаны возможные ситуации, возникающие при разных значениях параметров  $B_{ij}$ . Интерес представляет случай, приведенный на рис. 3, б, где все  $B_{ij}$  положительны. В этом случае полимер 3 не смешивается ни с одним из сомономеров 1 или 2. Однако, если параметр  $B_{12}$  достаточно велик, а именно

$$B_{12} > (\sqrt{B_{13}} + \sqrt{B_{23}})^2,$$

то имеется область составов сополимера  $\phi_1'$ , в которой  $B < 0$ , и этот сополимер будет совместим с полимером 3. Этим, по-видимому, и объясняет-

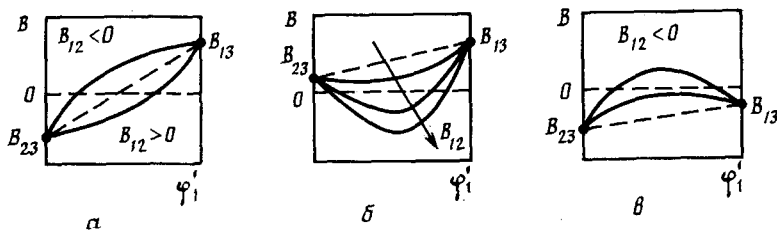


Рис. 3. Схемы, иллюстрирующие концентрационную зависимость эффективного параметра взаимодействия  $B$  в смесях гомополимера с сополимерами переменного состава при разных соотношениях бинарных параметров взаимодействия [32]: а —  $B_{12}$  и  $B_{23} < 0$ , а  $B_{13} > 0$  (верхняя кривая) или  $B_{12}$  и  $B_{13} > 0$ , а  $B_{23} < 0$  (нижняя кривая); б — все три бинарных параметра ( $B_{12}$ ,  $B_{13}$  и  $B_{23}$ ) положительны; в — все три бинарных параметра ( $B_{12}$ ,  $B_{13}$  и  $B_{23}$ ) отрицательны. Кривые на рис. 3, б сдвигаются вниз при увеличении параметра  $B_{12}$ , а на рис. 3, в сдвигаются вверх при увеличении параметра  $B_{12}$  по абсолютной величине [см. уравнение (1)]

ся существование «окон совместимости» для многих систем: добавки полимера 3 в сополимер «разбавляют» неблагоприятные взаимодействия между сомономерами 1 и 2 сополимера, создавая «чистые» экзотермические условия даже тогда, когда бинарные взаимодействия 1 с 2 эндотермичны, т. е. нет специфических взаимодействий между компонентами.

На рис. 3 показаны также другие возможные варианты, которые могут привести либо к совместимости, либо к несовместимости компонентов. Например, на рис. 3, в приведен случай, когда все бинарные параметры отрицательны, т. е. любая пара трех компонентов смеси совместима. Модель однако предсказывает, что при некотором составе сополимера он не будет совместим с гомополимером 3. На рис. 3, а представлена стандартная ситуация, при которой сомономер 2 сополимера экзотермически смешивается с 3, в то время как сомономер 1 не смешивается с 3. При увеличении доли сомономера 1 в сополимере достигаются условия эндотермического смешения, причем точка перехода от экзотермического к эндотермическому смешению зависит от знака, и величины параметра  $B_{12}$ .

Предложенная модель была использована [32] для описания термодинамического поведения смесей сополимеров разного состава с другими сополимерами и гомополимерами. Так, например, в [32] были изучены смеси гидроксиэтилового эфира бисфенола-А с рядом поликарбонатов, включая и их низкомолекулярные аналоги, группы  $\text{CH}_x$  и  $\text{CO}$ , которых рассматривались как «сомомеры». На рис. 4 приведена зависимость эффективного параметра взаимодействия  $B$ , определенного разными методами (калориметрия, депрессия температуры плавления, сорбция) для этих смесей, от объемной доли  $\text{CH}_x$ -групп. Комбинируя значения параметров  $B_{ij}$ , с помощью уравнения (1) можно получить кривую, которая наилучшим образом описывает экспериментальные данные. Сплошная кривая на рис. 4 получена при значениях  $B_{12}$ ,  $B_{13}$  и  $B_{23}$ , равных 1050, 350 и 700 Дж/см<sup>3</sup> соответственно. Характерно, что все три параметра



взаимодействия оказались положительными, т. е. в данном случае специфические взаимодействия отсутствуют. При рассмотрении ряда других систем также была найдена хорошая корреляция между предсказаниями этой модели и экспериментальными данными [109, 110]. Модель, например, хорошо описывает результаты исследования совместимости хлорированного поливинилхлорида с сополимерами этилен—винилацетат [109] и политетраметилбисфенол-А-карбоната с сополимерами стирол—

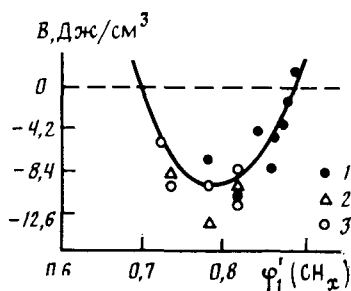


Рис. 4. Параметры взаимодействия для смесей алифатических полиэфиров и их низкомолекулярных аналогов с полигидроксильным эфиром бисфенола-А, полученные методами калориметрии (1), депрессии температуры плавления (2) и сорбции (3) [32]

метилметакрилат [110]. По-видимому, эта модель может быть использована для описания термодинамического поведения смесей трех полимеров, причем параметры взаимодействия могут быть определены с использованием модельных олигомеров [111].

### 3. Влияние других факторов на совместимость полимеров

#### а) Введение третьего компонента в смесь двух полимеров

Если в смесь двух несовместимых полимеров вводится третий компонент (полимер или сополимер), который совместим с каждым из смешиваемых полимеров, то такая тройная смесь становится совместимой [112—116]. Так, если в смесь термодинамически несовместимых полиметилметакрилата и полиэтилметакрилата ввести поливинилиденфторид, который совместим с каждым из этих двух полимеров, то такая тройная смесь оказывается совместимой [112]. Смесь поливинилхлорида с сополимером СКН-40 совместима, а с сополимером винилиденхлорид—винилхлорид несовместима [115]. Тройная же смесь совместима. Однако замена СКН-40 на СКН-30 приводит к тому, что все три пары становятся не совместимыми. Тем не менее тройная система совместима.

Смеси поликарбоната с сополимерами стирол—акрилонитрил при содержании 13 или 25% акрилонитрила в сополимере несовместимы [116]. Однако добавление даже 1% полиэфира типа поли-1,4-бутиленадипината, поли-1,4-циклогександиметилсукцината или поли-ε-капролактона достаточно для получения однофазной смеси при соотношениях поликарбонат:сополимер, равных 1:1 или 1:3. При этом область совместимости в тройных смесях увеличивается по мере возрастания содержания акрилонитрила в сополимере от 13 до 25%. Введение в смесь олигомеров полибутадиена и полистирола соответственно сополимеров бутадиена и стирола понижает температуру фазового разделения (система с ВКТС) [114].

#### б) Дейтерирование одного из компонентов смеси

Изменить температурно-концентрационную область взаимной растворимости двух полимеров можно путем дейтерирования одного из компонентов. Так, например, в смесях дейтерированного и недейтерированного полистиролов наблюдается неидеальное смешение [117]. Дейтерирование полистирола приводит к повышению температуры фазового разделения его смесей с поливинилметилэфиром (система с НКТС) [118, 119]. Замена водорода на иод в полистироле приводит к тому, что система полистирол—иодсодержащий полистирол становится несовместимой [120]. Аналогичным образом повышается ВКТС в системе полистирол—

полибутадиен при дейтерировании полибутадиена [118]. Изменение совместимости в таких системах объясняют изменением конформации цепей при дейтерировании [118, 119].

#### в) Влияние стереорегулярности одного из компонентов

Существенное влияние на совместимость оказывает стереорегулярность одного из компонентов смеси [61, 121, 122]. Так, по данным ИК-спектроскопического анализа с Фурье-преобразованием в смеси сополимера стирол—аллиловый спирт с синдиотактическим полиметилметакрилатом наблюдается максимальное межмолекулярное взаимодействие, а с изотактическим — минимальное [61]. Изотактический полиметилметакрилат несовместим с поливинилхлоридом во всей области составов, а с синдиотактическим образует совместимую систему при содержании в ней до 60% синдиотактического полимера. При больших содержаниях синдиотактического полиметилметакрилата (>60%) происходит фазовое разделение системы на две фазы, одна из которых содержит чистый синдиотактический полиметилметакрилат, а вторая представляет собой смесь синдиотактического полиметилметакрилата и поливинилхлорида состава 60:40 [78]. О влиянии стереорегулярности полиметилметакрилата на его совместимость с поливинилиденфторидом можно судить по величине параметра термодинамического взаимодействия Флори — Хаггинса  $\chi_{12}$ , который равен  $-0,13$ ,  $-0,10$  и  $-0,06$  для смесей с изотактическим, атактическим и синдиотактическим полиметилметакрилатами соответственно [122].

#### г) Влияние растворителя

Во многих случаях смеси полимеров получают из их растворов в общем растворителе [33]. Экспериментально и теоретически было показано [17, 123, 124], что совместимость полимеров в общем растворителе зависит от разности параметров термодинамического взаимодействия растворителя с каждым из полимерных компонентов (так называемый « $\Delta\chi$ -эффект» [123]). Отсюда могут возникать ошибки при оценке совместимости двух полимеров, выделенных из общего растворителя. Так, например, полистирол совместим с поливинилметилловым эфиром [11], однако в растворителях с различным сродством к обоим полимерам могут наблюдаться «замкнутые области» несовместимости [124]. Полученные из таких растворов пленки могут содержать микрогетерогенные участки, поскольку в ходе испарения растворителя система проходит область несовместимости, и сформированная в этой области составов структура сохраняться, так как при этом существенно увеличивается вязкость смеси [125].

Таким образом, совместимость или несовместимость полимеров в растворе еще не гарантирует их совместимости или несовместимости при удалении растворителя. Типичным примером может служить смесь бисфенол-А-поликарбоната с полиметилметакрилатом, которая многими считалась несовместимой [11, 126]. Было показано [127], что в ряде случаев смесь будет разделяться на две фазы: например, если она получена из растворов в метиленхлориде и тетрагидрофуране путем испарения растворителя или осаждением полимеров из этих растворов метанолом, а также если она приготовлена из расплава. Система же, полученная осаждением этих полимеров из тех же растворителей гептаном, совместима во всей области составов, причем она имеет НКТС. Это надо иметь в виду при рассмотрении систем, в которых обнаруживаются как НКТС, так и ВКТС.

Влияние различия в сродстве растворителя к каждому из полимеров может превосходить влияние взаимодействия между полимерами на их совместимость в растворе. Так, например, при исследовании смесей полиэтиленоксида с сополимером стирол—метакриловая кислота [128] было обнаружено, что совместимость этих полимеров в бензоле увеличивается с ростом содержания метакриловой кислоты в сополимере (до

8 мол.%) вследствие слабых специфических взаимодействий между полимерами. В тетрагидрофуране наблюдается тот же эффект, но он выражен более слабо, а в хлороформе эти полимеры несовместимы.

Исследование влияния сродства пластификаторов на совместимость полихлоропренового и бутадиенстирольного каучуков [129] показало, что в случае пластификаторов, являющихся хорошими растворителями для обоих каучуков (дибутилсебацат и масло МП-604), совместимость каучуков ухудшается, а при введении плохого растворителя (стабилол-18) практически не изменяется. Понижение совместимости каучуков при введении хорошего растворителя авторы [129] объясняют экранированием функциональных групп каучуков в результате сольватации их макромолекул пластификаторами. В то же время было показано [111], что если в смесь двух термодинамически совместимых полимеров ввести третий полимер, температуры фазового разделения которого с каждым из остальных полимеров близки, то совместимость последних увеличивается. Существенное уменьшение совместимости происходит тогда, когда температуры фазового разделения вводимого третьего полимера с каждым из смешиваемых полимеров существенно различаются. Отметим, что эту систему можно хорошо описать в рамках модели бинарных взаимодействий [32].

Помимо перечисленных факторов на температуру фазового разделения существенно влияет также приложенное давление [130—135]. Так, для смесей полиэтилакрилата с поливинилиденфторидом было обнаружено [130], что при содержании последнего в смеси до 30% точка помутнения системы с ростом давления сначала понижается, затем проходит через минимум и, наконец, увеличивается. При увеличении содержания поливинилиденфторида в смеси (больше 40%) точка помутнения монотонно повышается с ростом давления (система с НКТС). В смесях поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида с сополимерами стирол-*n*-фторстирол НКТС повышалась с увеличением давления во всем диапазоне приложенных давлений [131]. В случае смесей с ВКТС (смеси олигостиролов с олигобутенами и олигопропиленами) [132] рост давления приводит к повышению ВКТС.

Если в настоящее время для растворов полимеров предсказываемая теорией параболическая зависимость температуры фазового разделения от давления [17] нашла экспериментальное подтверждение [133], то для смесей полимеров имеющих экспериментальных данных пока недостаточно, чтобы можно было сделать обобщающие выводы. Имеются лишь сведения, что приложение электрического поля повышает НКТС [136].

### **III. СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИСПЕРСИЙ И РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Типичными примерами модификации одного полимера добавками другого полимера являются получение усиленных каучуками стеклопластиков [137, 138], эпоксидных смол [139], усиленных термопластами и терморезактивными смолами каучуков и др. [140]. Все эти системы многофазны. Важными факторами, определяющими свойства таких систем, являются степень дисперсности добавки в матрице другого полимера, адгезия на границе раздела фаз, структура и свойства межфазного слоя [3, 141]. Особенно важна адгезия между фазами, поскольку, например, при плохой адгезии механические напряжения в одной фазе не передаются эффективно второй фазе, в результате чего очень сильно ухудшаются механические свойства системы [3]. Следовательно, за исключением некоторых специальных случаев [142], в многофазных смесях необходима хорошая адгезия между фазами. Для этого обычно вводят так называемые «совместители», которыми могут служить блок- или

привитые сополимеры с блоками того же химического состава, что и смешиваемые полимеры [3, 143], а также другие полимеры, улучшающие совместимость исходных компонентов [144]. Улучшить связность фаз можно также путем создания межфазных сшивок [145—148], путем получения взаимопроникающих сеток [149].

В данном обзоре мы рассмотрим в основном результаты последних исследований процессов стабилизации дисперсий и способов регулирования свойств систем, получаемых из термодинамически несовместимых полимеров.

### 1. Введение совмещающих добавок

Одним из путей решения проблемы стабильности смесей несовместимых полимеров является широкое использование блок- и привитых сополимеров [3, 143], представляющих собой совмещающие добавки, особенно при получении ударопрочных композиций [3]. В ряде работ [150—153] было показано, что введение в смесь, состоящую из полиэтилена низкой плотности и полистирола, такого привитого сополимера как гидрированный бутadiен — стирол, способствует увеличению прочности при растяжении, однако удлинение при разрыве остается малым. Если же в смесь ввести 9% диблочного сополимера эквивалентного состава, то увеличиваются прочность при растяжении, удлинение при разрыве и модуль Юнга, а также улучшаются и другие характеристики системы. С ростом молекулярной массы сополимера эти характеристики улучшаются, причем наблюдается даже синергизм свойств. Аналогичный эффект наблюдается и при введении такого сополимера в смесь полиэтилена высокой плотности с полистиролом.

Сравнительные исследования морфологии и механических свойств смесей полиэтилена с полистиролом показали, что введение в них блок-сополимера стирол—бутadiен, блоки которого разделены статистическим сополимером стирол-бутadiен (сополимер типа ПС—(ПС/ПБД)<sub>стат</sub>—ПБД) вызывает больший эффект, чем введение простого диблочного сополимера [153]. По мнению авторов [153], уникальное действие такого сополимера обусловлено его частичной совместимостью с полистиролом и полиэтиленом на межфазной границе, т. е. он ведет себя как солюбилизирующий агент для гомополимеров и способствует созданию «ступенчатого» модуля, ответственного за улучшение механических свойств. Кроме того при введении такого блок-сополимера существенно увеличивается дисперсность системы, а синергизм свойств проявляется в области составов, где смесь обогащена полимерной матрицей. При содержании в смеси до 80% полистирола образуется система со структурой типа «сетка в сетке». К уменьшению размеров дисперсных частиц, увеличению напряжения удлинения и модуля Юнга приводит также введение блок-сополимера  $\alpha$ -метилстиролметилметакрилат в смесь поливинилиденфторида с поли- $\alpha$ -метилстиролом [151]. Эмульгирующий эффект оказывает и сополимер этилен—пропилен, введенный в смесь полиэтилена с полипропиленом [154—157]. Введение сополимера приводит к увеличению сродства между компонентами, что проявляется в лучшей гомогенизации смесей [154]. В результате смеси деформируются более однородно и характеризуются более высокими разрывными удлинениями. В данном случае макромолекулы сополимера, диспергирующиеся в аморфных областях полиэтилена и полипропилена, обеспечивают высокую степень взаимопроникновения компонентов [154]. Полиэтилен и полипропилен частично совместимы в расплаве [155, 156], однако введение сополимера стабилизирует двухфазную структуру расплава.

Эмульгирующий эффект наблюдался и при введении сополимера  $\alpha$ -метилстирол—привитой метилметакрилат в смесь поливинилиденфторида с поли- $\alpha$ -метилстиролом [157]. В частности, в этой системе существенно уменьшался размер частиц, появлялся максимум на зависимости прочности при растяжении от состава при 70%-ном содержании поливинилфторида и наблюдалась аддитивная зависимость модулей Юнга.

В отсутствие же сополимера прочность при растяжении и модули Юнга описывались кривыми с минимумом.

Другие примеры использования блок- или привитых сополимеров в качестве совмещающих добавок можно найти в обзоре [3]. Выбор соответствующего сополимера, согласно [3], должен основываться на следующих требованиях: 1) уменьшать межфазную поверхностную энергию, 2) способствовать более тонкому диспергированию компонентов в процессе смешения, 3) стабилизировать смесь и препятствовать процессу разделения компонентов, 4) улучшать адгезию между фазами. Желаемые эффекты могут быть достигнуты в том случае, если соответствующий сополимер локализуется на поверхности раздела двух фаз [3].

Совмещающим агентом может быть и третий полимерный компонент, вводимый в смесь двух термодинамически несовместимых полимеров [158—161]. Так, например, для улучшения свойств смесей полиэтилена низкой плотности с другими полимерами (полистирол, поливинилхлорид, полипропилен) вводили такие добавки, как этилен — пропиленовый сополимер, натуральный каучук, полибутадиен, тройной сополимер акрилонитрил—бутадиен—стирол (смола АБС), сополимеры типа бутадиен—стирол с 72%-ным содержанием бутадиена, хлорированный полиэтилен, содержащий 42 и 20% хлора, и полиуретан, содержащий этиленадипонатные блоки [161]. Было показано, что введение третьего компонента в смеси состава 1 : 1 приводит к улучшению механических свойств, причем повышение сопротивления удару сопровождается увеличением удлинения при разрыве. Особенно высокие значения сопротивления удару и удлинения при разрыве наблюдали при введении бутадиенстирольного каучука в смесь полистирола с полиэтиленом. Улучшение свойств таких систем объясняется образованием эластомерной прослойки на межфазной границе и диспергирующей способностью модифицирующих добавок. Улучшению межфазного взаимодействия и, как результат, улучшению физико-механических свойств смесей различных каучуков (прочность, озоно- и погодостойкость, сопротивление тепловому старению, понижение температуры хрупкости и плотности вулканизаторов) способствует введение в них хлорированных полимеров [143]. Модифицирующее действие таких добавок в основном определяется их полярностью. Так, модификация смеси термопластичного полиуретана с поливинилхлоридом более полярным каучуком приводит к получению композиций с высокими прочностными показателями [162]. Взаимодействие между компонентами в гетерогенной смеси двух полимеров усиливается и при введении ПАВ разных классов [163], например, при добавлении ионогенных ПАВ в смеси поливинилхлорида с каучуками. Введение ПАВ в смесь эпоксидной смолы с силиконовым каучуком обеспечивает появление области совместимости систем олигомер—каучук [164]. Фактором, определяющим свойства смесей поливинилхлорида с хлорированным полиэтиленом, является совместимость вводимого олигомера (низкомолекулярные олигобутадиены, олигобутадиены с ОН- и CN-группами) с каждым из компонентов смеси [159]. В некоторых случаях вводимые добавки увеличивают скорость «растворения», например, каучуков друг в друге при одинаковых температурных режимах переработки смеси, что имеет существенное значение при получении слоистых (дублированных) композиций (примером может служить введение пероксидов в смесь полибутадиена с бутадиенстирольным каучуком [165]).

## 2. Роль межфазных сшивок

Одним из эффективных способов стабилизации смесей несовместимых полимеров является межфазная сшивка [145—148]. Так, для повышения стабильности смесей полиэтилена с поливинилхлоридом было использовано поперечное сшивание [145]. Поперечное сшивание поливинилхлорида осуществляли введением 6-диаллиламино-1,3,5-триазин-2,4-дитиола (ДААТД), а полиэтилена — введением смеси ДААТД с пероксидами разного типа. Было показано, что чем выше адгезионное взаимодейст-

вие между компонентами, тем лучше механические свойства системы (прочность и удлинение при разрыве). Авторы [145] связывают этот эффект с образованием химических связей между фазами поливинилхлорида и полиэтилена в процессе смешения и после прессования. Введение того же сшивателя ДААТД в смеси фторкаучуков на основе винилиденфторида или гексафторпропена с эпихлоргидрином и полиизопреном привело к получению вулканизатов с высокой степенью сшивания, хорошими адгезионными и механическими свойствами. В чистом виде эти каучуки несовместимы, а введение добавки приводит к высокой степени совулканизации отдельных каучуков на межфазной границе [146]. Нагревание системы или добавка тетраалкиламмонийбромидов совместно с ДААТД существенно облегчает образование сшивков на межфазной границе.

Модификация полистирола пероксидными, дитиокарбаматными или пертиокарбаматными группами обеспечивает его смешение с натуральным каучуком, этилен—пропиленовым сополимером, бутадиеннитрильным каучуком, полипропиленом и полибутадиеном [147]. Подвергнутые вулканизации смеси модифицированного полистирола, например, с полибутадиеном в динамических условиях ведут себя подобно трехблочным сополимерам. Полистирол, модифицированный группами, которые реагируют с двойными связями эластомера, усиливает эластомерную матрицу [147, 148].

### 3. Специфические межфазные взаимодействия

Увеличению стабильности двухфазных полимерных смесей способствуют и специфические взаимодействия на межфазной границе [166—170]. Так, например, смеси полиуретанмочевины с поливинилхлоридом несовместимы, однако образование водородных связей между  $\alpha$ -водородными атомами полиуретанмочевины и атомами хлора поливинилхлорида обеспечивает хорошую межфазную адгезию [166]. Ударная вязкость системы проходит через максимум при содержании 7,5—15% полиуретанмочевины.

Адгезия между фазами усиливается при возникновении на межфазной границе электронодонорно-акцепторных связей [167, 168]. Такие связи образуются в смесях донорных и акцепторных поликарбонатов политере- или полиизофталатов, полученных на основе 2-(*n*-диметиламинобензил)-1,3-пропандиола (донор) и 2-(3,5-динитробензил)-1,3-пропандиола (акцептор) [168], а также поли[N-(2-гидроксиэтил)карбазолил]-метакрилата (донор) с поли(метакрилокси- $\beta$ -гидроксиэтил-3,5-динитробензоатом) (акцептор) [169]. В последнем случае межмолекулярное комплексообразование увеличивает модуль смеси в области низкочастотных динамических нагрузок и высоких температур на три порядка по сравнению с чистыми компонентами. Авторы [169] считают, что межмолекулярное комплексообразование приводит к формированию термообратимых сеток с особой топологией, в результате чего расширяется частотный диапазон упругого отклика смесей. Ионным взаимодействием полярных фаз объясняется и наличие максимума на зависимости энергии разрушения от состава смесей натриевых и цинковых солей этиленового иономера с каучуками (акрилонитрильным или карбоксилированным акрилонитрильным) [170]. Десятикратное увеличение сопротивления удару смесей порошков полифениленоксида (50 частей), цинковой соли сульфонируемого (1,4 мол.% серы) полистирола (9 частей), сульфонируемого (0,6 или 1,4 мол.% серы) полистирола (9 частей), этиленпропиленового сополимера (9 частей), стеарата Zn (9 частей) в присутствии трифенилфосфата (14 частей) также обусловлено взаимодействием на границе раздела фаз [167]. (Смеси получали сухим смешением с последующей экструзией при 453—523 К.)

#### 4. Введение малых добавок одного полимера к другому

В последние годы появилось много работ, посвященных исследованию влияния малых добавок одного полимера к другому на физико-механические и физико-химические свойства систем, особенно на их вязкость [171—181]. Последняя представляет собой важный технологический параметр, поэтому закономерности изменения вязкости в зависимости от состава рассматриваются особенно подробно. Основное внимание уделяют выяснению механизма влияния добавок на вязкость [172, 181]. Выявлен ряд аномалий концентрационной зависимости вязкости расплавов смесей полимеров (в узкой области концентраций, преимущественно при малом содержании одного из компонентов) [181]. Как правило, в области малых концентраций добавок наблюдается резкое падение вязкости. Так, например, вязкость несовместимой системы термопластичный полиамид — жидкокристаллический сополиэфир на основе 6-гидрокси-2-нафтойной и *n*-гидроксibenзойной кислот резко уменьшается при малых содержаниях сополимера в смеси [174]. Добавление сополимеров винилхлорид—винилацетат или винилхлорид—пропилен понижает вязкость поливинилхлорида и облегчает его переработку [175]. При этом наибольший эффект оказывают сополимеры с низкой молекулярной массой. Добавка 10% бутадиенстирольного каучука в сополимер бутадиен—стирол—бутадиен уменьшает вязкость последнего почти в 2 раза [176], что объясняют локализацией вводимого каучука с короткими цепями на межфазной границе и облегчением вследствие этого процесса течения сополимера. Аналогично введение малых добавок сополимера стирол—маленновый ангидрид (14% ангидрида) существенно понижает текучесть бисфенол-А-поликарбоната [177].

Можно привести очень много подобных примеров (см. [182—186]). Из имеющихся объяснений наблюдаемых аномалий вязкости, на наш взгляд, наиболее приемлемым можно считать то, согласно которому их появление связано с переходом систем из однофазного состояния в двухфазное и наоборот [180, 181]. Впервые это было показано в работе [180], где концентрационную зависимость вязкости сопоставляли с параметром термодинамического взаимодействия Флори—Хаггинса  $\chi_{12}$  между компонентами смеси в расплавах при одинаковых температурах. Была обнаружена хорошая симбатность концентрационной зависимости вязкости и параметра  $\chi_{12}$ . В частности, при положительных значениях  $\chi_{12}$  (термодинамически несовместимая система) вязкость оказалась меньше аддитивной, а при отрицательных (система совместима) — больше аддитивной. Был сделан вывод о том, что резкое падение вязкости расплавов смесей полимеров в области малых концентраций добавляемого полимера происходит при переходе системы из однофазного в двухфазное состояние [179]. По-видимому, вид фазовой диаграммы позволяет предсказать концентрационную и температурную зависимости вязкости расплавов смесей полимеров. До сих пор такое сопоставление концентрационной зависимости вязкости с фазовой диаграммой осуществлено лишь в работе [179].

Наблюдались экстремальные изменения и ряда других физико-химических и физико-механических характеристик систем в области малых концентраций добавляемого полимера [187—200]. Так, улучшение свойств полиэтилена высокой плотности при введении в него малых добавок термоэластопластов объясняли распределением последних в неупорядоченных объемах полиэтилена при сохранении первичного кристаллического состояния [191].

Предполагают, что увеличение прочности при растяжении полипропилена с малыми добавками термоэластопласта (до 1%) происходит в результате поверхностного взаимодействия полистирольных звеньев со структурными образованиями полипропилена, которое приводит к совместной ориентации полипропилена и термоэластопласта [193]. Авторы [191] пришли к выводу, что микродобавки играют роль заполнителя дефектов структуры, они облегчают пластическую деформацию и обеспе-

чивают образование более мелкой и однородной структуры. Остается, непонятным, почему при дальнейшем увеличении количества добавки прочностные свойства систем ухудшаются.

В работе [195] высокую разрывную прочность (выше аддитивной) полиэтилена низкой плотности с добавками этилен—пропиленового сополимера объясняли частичной совместимостью сополимера с полиэтиленом в расплаве: при охлаждении смеси полиэтилена с кристаллическим сополимером (со степенью кристалличности от 1 до 20%) в результате совместной кристаллизации образуется сшитая матрица. Частичной совместимостью объясняется и синергизм свойств смесей полиэтилена высокой плотности с этилен—пропиленовым сополимером, а также изотактического полипропилена с тем же сополимером [196]. Прочностные свойства улучшаются при увеличении совместимости модифицирующей добавки с полимерами. Этого достигают, например, увеличением содержания компонента А в сополимере типа А—В при его смешении с соответствующим гомополимером типа А. Необходимость частичной совместимости компонентов для достижения высокой ударной вязкости была отмечена и при исследовании смесей бисфенол-А-поликарбоната с сополимером стирол—акрилонитрил и тем же сополимером, привитым на полибутadiен [197]. Совместимостью модифицирующей добавки с полимером-матрицей объясняют также изменение положения пика механических потерь и комплексного модуля сдвига для модифицированного смолами стирольного блоксополимера [198].

Известно, что для совместимых систем имеет место избыточный объем смешения, т. е.  $\Delta V = V_{см} - \sum V_i < 0$ . Это приводит к уменьшению числа внешних степеней свободы [18] и, таким образом, к понижению подвижности цепей и увеличению плотности упаковки. Частичная совместимость обеспечивает связность фаз, т. е. межфазную адгезию, в результате чего физико-механические характеристики такого рода систем улучшаются [3].

#### IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в обзоре примеры убедительно свидетельствуют о том, что лучше всего смешиваются полимеры, отличающиеся по химическому строению и несущие в себе противоположные начала, которые дополняют друг друга [10] (упоминавшаяся концепция «взаимодополняющего различия» [17]). Поскольку в этих случаях энтальпия смешения отрицательна, такие системы должны характеризоваться НКТС. Действительно, согласно [9], из известных термодинамически совместимых полимерных пар 75% имеют НКТС. Следовательно, для обеспечения термодинамической совместимости необходимо так подбирать компоненты, чтобы их функциональные группы были способны к сильному взаимодействию, либо модифицировать один или оба компонента таким образом, чтобы обеспечить «взаимодополняющие различия».

При создании композиций, к которым не предъявляется требование термодинамической совместимости, должна быть решена задача стабилизации дисперсий путем введения «совмещающих добавок», организации межфазных сшивок или обеспечения частичной совместимости компонентов как в процессе приготовления композиции, так и в процессе ее переработки в изделия. Иными словами, необходимо обеспечить хорошую межфазную адгезию, по крайней мере в тех случаях, когда система должна обладать высокой прочностью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Акутин М. С. Основы переработки пластмасс. М.: Химия, 1985. 400 с.
2. Paul D. R., Barlow J. W. // IV Symp. Plast. 81: Polymer blends. Warwick, 1981. London, 1981. P. 71/1.
3. Полимерные смеси/Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. 1. 550 с; Т. 2. 454 с.
4. Yee A. F. // Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. P. 213.



5. Fried J. R., MacKnight W. J., Karasz F. E.//J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 605.
6. Мельникова Н. Н., Чистякова Т. П., Швейкина А. Ю. и др. Рукопись деп. в ЦНИИТЭИЛегпром. 29.04.86, № 1621-лн.
7. Yee A. F., Maxwell M. A.//J. Macromol. Sci. 1980. V. 17B. P. 513.
8. Robeson L. M.//Polymer compatibility and incompatibility. Principles and practices/Ed. K. Solc. Symp. Series. Midland; Michigan: Harwood Acad. Publ., 1981. V. 2. P. 177.
9. Krause S.//Pure and Appl. Chem. 1986. V. 58. P. 1553.
10. Тагер А. А., Блинов В. С.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1004.
11. Нестеров А. Е., Лунатов Ю. С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров: Справочник. Киев: Наук. думка, 1987. 166 с.
12. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С.//Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1278.
13. Paul D. R., Vinson C. E., Locke C. E.//Polym. Eng. Sci. 1972. V. 12. P. 156.
14. Locke C. E., Paul D. R.//J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. P. 2597.
15. Paul D. R., Barlow J. W.//J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. 1980a. V. 18. С. Р. 109.
16. Barenstein W. M., Heikens D., Piet P.//Polymer. 1974. V. 15. P. 119.
17. Otabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.//Polymer-polymer miscibility. N. Y. etc: Head Press, 1979. 370 p.
18. Нестеров А. Е., Лунатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 294 с.
19. Тагер А. А.//Композиционные полимерные материалы. Вып. 33. Киев: Наук. думка, 1987. С. 3.
20. Koningsveld R., Kleinjans L. A.//J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1977. № 61. P. 221.
21. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
22. Nishi T.//J. Macromol. Sci.: Phys. 1980. V. B17. P. 517.
23. Тагер А. А., Scholohovich T. I., Bessonov Yu. S.//Eur. Polym. J. 1975. V. 11. P. 231.
24. Тагер А. А., Шолхевич Т. И., Шарова И. М. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17 А. С. 2766.
25. Тагер А. А.//Там же. 1977. Т. 19 А. С. 1659.
26. Рогинская Г. Ф., Волков В. Н., Кузаев А. И. и др.//Там же. 1984. Т. 26 А. С. 1020.
27. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.//Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 1827.
28. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М.//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24 А. С. 460.
29. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.//Там же. 1981. Т. 23 А. С. 169.
30. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 22. С. 464.
31. Тагер А. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26 А. С. 659.
32. Paul D. R., Barlow J. W.//Polymer. 1984. V. 25. P. 487.
33. Нестеров А. Е. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Свойства растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. 375 с.
34. Eisenberg A., Smith P., Zhou Z.-L.//Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. P. 1117.
35. Otsuka E. P., Eirich F. P.//J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. P. 921.
36. Otsuka E. P., Eirich F. P.//Ibid. 1968. V. 6. P. 1857.
37. Hara M., Wollmann D., Eisenberg A.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1984. V. 25. P. 280.
38. Hara M., Eisenberg A.//Macromolecules. 1987. V. 20. P. 2160.
39. Hara M., Eisenberg A.//Ibid. 1984. V. 17. P. 1335.
40. Simmons A., Eisenberg A.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. V. 27. P. 341.
41. Doubé C. P., Walsh D. J.//Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 63.
42. Doubé C. P., Walsh D. J.//Polymer. 1979. V. 20. P. 1115.
43. Zhikuan Ch., Walsh D. J.//Makromol. Chem. 1983. B. 184. S. 1459.
44. Walsh D. J., Laing S., Zhikuan Ch.//Polymer. 1981. V. 22. P. 100.
45. Walsh D. J., Higgins J. S., Zhikuan Ch.//Ibid. 1982. V. 23. P. 336.
46. Zhikuan Ch., Ruona S., Walsh D. J., Higgins J. S.//Ibid. 1983. V. 24. P. 263.
47. Belogrey G., Prud'homme R. E.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. P. 191.
48. Goh S. H., Siow K. S., Nguyen T. T., Nam A.//Eur. Polym. J. 1984. V. 20. P. 65.
49. Allard D., Prud'homme R.//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 559.
50. Varnell D. F., Coleman D. F.//Polymer. 1981. V. 22. P. 1324.
51. Coleman D. F., Zarian J.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 837.
52. Moskala E. J., Howe S. E., Painter P. C., Colemann M. M.//Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1671.
53. Coleman D. F., Moskala E. J., Painter P. C. et al.//Polymer. 1983. V. 24. P. 1410.
54. Varnell D. F., Moskala E. J., Painter P. C., Colemann M. M.//Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. P. 658.
55. Pearse E. M., Kwei T. K., Min B. Y.//J. Macromol. Sci. 1984. V. A21. P. 1181.
56. Ting S. P., Pearse E. M., Kwei T. K.//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1980. V.18. P. 201.
57. Moskala E. J., Colemann M. M.//Polym. Commun. 1983. V. 24. P. 206.
58. Colemann M. M., Moskala E. J.//Polymer. 1983. V. 24. P. 251.
59. Varnell D. F., Runt J. P., Colemann M. M.//Ibid. 1983. V. 24. P. 37.
60. Carton A., Aubin M., Prud'homme R. E.//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. P. 45.
61. Cangelosi F., Shaw M. T.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. P. 258.

62. Iskander M., Tran C., Robeson L. M., McGrath L. M.//Polym. Eng. Sci. 1983. V. 23. P. 682.
63. Barnum R. S., Goh S. H., Paul D. R., Barlow J. W.//J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 3917.
64. Marčičin K., Ramonov A., Pollak B.//Ibid. 1972. V. 16. P. 2239.
65. Belogrey G., Aubin M., Prud'homme R. E.//Polymer. 1982. V. 23. P. 1051.
66. Singh Y. P., Singh R. P.//Eur. Polym. J. 1984. V. 20. P. 201.
67. Jager H., Vorenkamp E. J., Challa G.//Polym. Commun. 1983. V. 24. P. 290.
68. Lehr M. H.//Polym. Eng. Sci. 1985. V. 25. P. 1056.
69. Ziska J. S., Barlow J. W., Paul D. R.//Polymer. 1981. V. 22. P. 918.
70. Aubin M., Prud'homme R. E.//Ibid. 1981. V. 22. P. 1223.
71. Kennedy J. F.//J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 1975. V. 14. P. 123.
72. Zakrzewski G. A.//Polymer. 1973. V. 14. P. 347.
73. Hammer C. F.//Macromolecules. 1971. V. 4. P. 69.
74. Robeson L. M.//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1978. V. 16. P. 261.
75. Belogrey G., Aubin M., Prud'homme R. E.//Polymer. 1982. V. 23. P. 1051.
76. Hourston D. J., Hughes I. D.//Ibid. 1979. V. 20. P. 823.
77. Walsh D. J., McKeown J. G.//Ibid. 1980. V. 21. P. 1130.
78. Schurer J. W., De Boer A., Challa G.//Ibid. 1975. V. 16. P. 201.
79. Aubin M., Prud'homme R. E.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1245.
80. Walsh D. J., McKeown J. G.//Polymer. 1980. V. 21. P. 1335.
81. Walsh D. J., Cheng G. L.//Ibid. 1982. V. 23. P. 1965.
82. Walsh D. J., Cheng G. L.//Ibid. 1984. V. 25. P. 19.
83. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21 А. С. 1664.
84. Разинская И. Н., Штаркман Б. Н., Батueva Л. И. и др.//Там же. 1979. Т. 21. С. 1860.
85. Olabisi O.//Macromolecules. 1975. V. 8. P. 316.
86. Штаркман Б. Н. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
87. Walsh D. J., Cheng G. L.//Polymer. 1984. V. 25. P. 499.
88. Ebert M., Garbella R. W., Wendorff J. H.//Makromol. Chem. Rapid Commun. 1986. B. 7. S. 65.
89. Aubin M., Bedard Y., Morrisette M.-F., Prud'homme R. E.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 233.
90. Шеннард У., Шарпс К. Органическая химия фтора. М.: Мир, 1972. 480 с.
91. Nishi T., Wang T. T.//Macromolecules. 1975. V. 8. P. 909.
92. Bernstein R. E., Cruz C. A., Paul D. R., Barlow J. W.//Ibid. 1977. V. 10. P. 681.
93. Woo E. M., Barlow J. W., Paul D. R.//J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 1347.
94. Aubin M., Prud'homme R. E.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1983. V. 24. P. 182.
95. Aubin M., Prud'homme R. E.//Polym. Eng. Sci. 1984. V. 24. P. 350.
96. Harris J. E., Goh S. H., Paul D. R., Barlow J. W.//J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. P. 839.
97. Trembley C., Prud'homme R. E.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 1857.
98. Alexandrovich P., Karasz F. E., MacKnight W. J.//Polymer. 1977. V. 18. P. 1022.
99. Robeson L. M., McGreath J. E.//AIChE Symp. Ser. 1977. V. 73. P. 151.
100. Robeson L. M., McGreath J. E.//Polym. Eng. Sci. 1977. V. 17. P. 300.
101. Vukovic R., Kuresevic V., Karasz F. E. et al.//Int. Union Pure and Appl. Chem.: 28th Macromol. Symp. Amherst, 1982. P. 707.
102. Vukovic R., Kuresevic V., Segudovic N. et al.//J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 1379.
103. Brinke G., Karasz F. E., MacKnight W. J.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1827.
104. Kollinsky F., Markel G.//Adv. Chem. Ser. 1971. № 99. P. 175.
105. Landi V. R.//Rubber Chem. and Technol. 1975. V. 45. P. 222.
106. Бакеев Н. Ф., Жарикова З. Ф., Малинский Ю. М., Изюмников А. Л.//Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19. Б. С. 823.
107. Chiou J. S., Paul D. R., Barlow J. W.//Polymer. 1982. V. 23. P. 1543.
108. Stein D. J., Yung R. H., Illers K. H., Hendus H.//Angew. Makromol. Chem. 1974. B. 36. S. 83.
109. Shiomu T., Karasz F. E., MacKnight W. J.//Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2644.
110. Min K. E., Paul D. R.//Ibid. 1987. V. 20. P. 2828.
111. Min K. E., Chiou J. S., Barlow J. W., Paul D. R.//Polymer. 1987. V. 28. P. 1721.
112. Kwei T. K., Frish H. L., Radigan W., Vogel S.//Macromolecules. 1977. V. 10. P. 787.
113. Goh S. H., Slow K. S.//Thermochim. acta. 1985. V. 105. P. 191.
114. Rigby D., Lin J. L., Roe R.-J.//Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2269.
115. Wang Y. Y., Chen S. A.//Polym. Eng. Sci. 1981. V. 21. P. 47.
116. Shah V. S., Keitz J. S., Paul D. R., Barlow J. W.//J. Appl. Polym. Sci. 1986. V. 32. P. 3863.
117. Bates F. S., Wignall G. D.//Macromolecules. 1986. V. 19. P. 932.
118. Atkin E. L., Kleintjens L. A., Koningsveld R., Fetters L. J.//Makromol. Chem. 1984. B. 185. S. 377.
119. Yang H., Hadziioannou G., Stein R. S.//J. Polym. Sci.; Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. P. 159.
120. Russel T. P., Stein R. S.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1979. V. 20. P. 24.
121. Wanderschueren J., Janssen A., Ladang M., Niezette J.//Polymer. 1982. V. 23. P. 395.

122. Roerdink E., Challa G.//Ibid. 1978. V. 19. P. 173.
123. Zeman L., Patterson D.//Macromolecules. 1972. V. 5. P. 513.
124. Robard A., Patterson D., Delmas G.//Ibid. 1977. V. 10. 706.
125. Bank M., Leffingwell J., Thies C.//Ibid. 1971. V. 4. P. 43.
126. Извозчикова В. А., Разинская Н. Н., Адамова Л. В. и др.//I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров»: Тез. докл. Иваново, 1986. С. 26.
127. Chiou J. S., Barlow J. W., Paul D. R.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 1459.
128. Lecourtier J., Lafuma F., Quivoron C.//Makromol. Chem. 1982. B. 183. S. 2021.
129. Адамова Л. В., Климова Н. Е., Литвинова Т. В. и др.//I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров»: Тез. докл. Иваново, 1986. С. 36.
130. Suzuki Y., Miyamoto Y., Miyaji H., Asai K.//J. Polym. Sci.: Lett. Ed. 1982. V. 20. P. 563.
131. Maeda Y., Karash F. E., MacKnight W. J., Vuković R.//J. Polym.: Sci. Polym. Phys. Ed. 1986. V. 24. P. 2345.
132. Wolf B. A., Blaum G.//J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1977. № 21. P. 251.
133. Saeki S., Kuwahara N., Hamako K. et al.//Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2553.
134. Привалко В. П., Петренко К. Н., Лунатов Ю. С.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1986. № 8. С. 50.
135. Walsh D. J., Higgins J. S., Rostami S., Weeraperuma K.//Macromolecules. 1983. V. 16. P. 391.
136. Reich S., Gordon J. M.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 371.
137. Бакнел К. Б. Ударочные пластики. Л.: Химия, 1981. 328 с.
138. Keskkula H.//Polymer compatibility and incompatibility. Principles and practices/Ed. K. Solc. Symp. Series. Midland, Michigan: Harwood acad. publ., 1981. V. 2. P. 235.
139. Buchnall C. B., Yoshii T.//Brit. Polym. J. 1978. V. 10. P. 53.
140. Шварц А. Г., Динзбург Б. И. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами. М.: Химия, 1972. 224 с.
141. Лунатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. 260 с.
142. Yee A. F.//J. Mater. Sci. 1977. V. 12. P. 757.
143. Maglio G., Palumbo R.//Proc. 2nd Pole-Ital. Joint Seminar Multicomp. Polym. Syst. Lodz. 1982. N. Y.; L.: Plenum press, 1984. P. 41.
144. Григоров А. О., Зайченко Ю. А., Андреева А. И.//I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров»: Тез. докл. Иваново, 1986. С. 149.
145. Nakamura Y., Mori K., Yochida Y., Tamura K.//Kobunshi Ronbunshu. Chemistry of high polymers. 1984. V. 41. P. 531.
146. Nakamura Y., Mori K., Vada K.//Ibid. 1984. V. 41. P. 539.
147. Slusarski L., Kuszynski Y.//Proc. 2nd Pole-Ital. Joint Seminar Multicomp. Polym. Syst. Lodz., 1982. N. Y.; L. Plenum press, 1984. P. 179.
148. Coran A. J., Patel R.//Rubber Chem. and Technol. 1983. V. 56. P. 1045.
149. Лунатов Ю. С., Сергеева Л. М. Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1978. 160 с.
150. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph.//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. P. 79.
151. Ouhadi T., Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph.//Polym. Commun. 1986. V. 27. P. 212.
152. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. P. 1269.
153. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph.//Ibid. 1982. V. 20. P. 2209.
154. D'Orazio L., Greco R., Martuscelli F., Ragosta G.//Proc. 2nd Pole-Ital. Joint Seminar Multicomp. polym. Syst. Lodz. 1982. N. Y.; L.: Plenum press, 1984. P. 127.
155. D'Orazio L., Greco R., Makarells G. et al.//Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. P. 536.
156. D'Orazio L., Greco R., Martuscelli F., Ragosta G.//Ibid. 1983. V. 23. P. 489.
157. Dumoulin M. M., Farha C., Utracki L. A.//Ibid. 1984. V. 24. P. 1319.
158. Shishesaz M. R., Donatelli A.//Ibid. 1981. V. 21. P. 869.
159. Deak F., Akutin M., Szerge J. et al.//Műanyag es gumi. 1984. V. 21. P. 122.
160. Dimov K., Savov M., Georgiev J.//Acta polym. 1980. V. 31. P. 394.
161. Ghaffar A., Sadrmohaghegh C., Scott G.//Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 941.
162. Борисова Е. Ю., Ерыкалова Т. А., Владычина С. В. и др.//I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров»: Тез. докл. Иваново, 1986. С. 166.
163. Эпштейн Л. Г., Нагуманова Э. И., Воскресенский В. А.//Там же. С. 160.
164. Хозин В. Г., Мурафа А. В., Будник Ю. М. и др.//Там же. С. 69.
165. Ougizawa T., Inoue T., Kammer H. W.//Macromolecules. 1985. V. 18. P. 1059.
166. Mohry J., Stresinska J., Peltzbauer Z., Macrinein K.//Chem. zvesti. 1983. V. 37. P. 783.
167. Campbell J. R., Conroy P. M., Florence R. A.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. V. 27. P. 331.
168. Ohno M., Kumanotani J.//Polymer. 1979. V. 11. P. 947.
169. Schneider H. A., Cantow H. J., Pearce V.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1982. V. 23. P. 203.
170. Murakami A., Kanatani H., Yoshiki T.//Kobunshi ronbunshu. Chemistry of high polymers. 1981. V. 38. P. 507.
171. Емельянов Д. Н., Мячев В. А., Древаль В. Е.//I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров»: Тез. докл. Иваново, 1986. С. 149.
172. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
173. Левашова А. С., Кулезнев В. Н., Вершинина Л. В.//I Всесоюз. конф. «Смеси полимеров»: Тез. докл. Иваново, 1986. С. 155.

174. Siegmann A., Dajan A., Kenig S.//Polymer. 1985. V. 26. P. 1325.
175. Kozłowski M., Laskowski W.//Angew. Makromol. Chem. 1980. B. 91. S. 1.
176. Sivashinski N., Soong D. S.//J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. P. 459.
177. Hansen M. G., Bland D. G.//Polym. Eng. Sci. 1985. V. 25. P. 896.
178. Bye D. J., Miles I. S.//Eur. Polym. J. 1986. V. 22. P. 185.
179. Lipatov Yu. S., Nesterov A. E., Shumsky V. F. et al.//Ibid. 1982. V. 18. P. 981.
180. Липатов Ю. С., Шумский В. Ф., Лебедев Е. В., Нестеров А. Е.//Докл. АН СССР. Т. 244. С. 148.
181. Шумский В. Ф.//Физикохимия многокомпонентных полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1986. Т. 2. С. 279.
182. Chan C. D., Yu T. C.//J. Appl. Polym. Sci. 1971. V. 15. P. 1163.
183. Plochocki A., Jedlinska J.//Polymery. 1971. V. 17. P. 323.
184. Plochocki A.//J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 987.
185. Plochocki A.//Trans. Soc. Rheol. 1976. V. 20. P. 287.
186. Han C. D., Kim Y. W., Chen S. J.//J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. P. 831.
187. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 381.
188. Липатов Ю. С., Росовицкий В. Ф., Лебедев Е. В. и др.//Докл. АН УССР. Сер. Б. 1976. № 8. С. 713.
189. Липатов Ю. С., Мамуня Е. П., Лебедев Е. В. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1981. Т. 23 Б. С. 284.
190. Мамуня Е. П., Лебедев Е. В., Липатов Ю. С.//Там же. 1979. Т. 21А. С. 1008.
191. Соголова Т. И., Акутин М. С., Цванкин Д. Я. и др.//Там же. 1975. Т. 17А. С. 2505.
192. Акутин М. С., Артеменко Б. Н.//Там же. 1968. Т. 10А. С. 561.
193. Акутин М. С., Шабардин А. Н., Салина З. И.//Там же. 1972. Т. 14Б. С. 769.
194. Коновалов А. В., Акутин М. С., Кербер М. Л. и др.//Там же. 1976. Т. 18Б. С. 247.
195. Lindsay G. A., Singleton Ch. J., Carman Ch. J., Smitt R. W.//Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. P. 206.
196. Greco R., Mancarella C., Martuscelli E. et al.//Polymer. 1987. V. 28. P. 1923.
197. Weber G., Schoeps J.//Angew. Makromol. Chem. 1985. B. 136. S. 45.
198. Glass J. B.//Rubber Chem. and Technol. 1985. V. 58. P. 973.
199. May M., Ganceva T., Walther Ch., Marinova A.//Plast und Kautsch. 1985. B. 32. S. 449.
200. Malderkern L., Go S.//J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 1189.

Институт химии высокомолекулярных соединений, Киев