

Фазовые переходы в растворах полимеров, индуцированные механическим полем

С.А.Вшивков, С.Г.Куличихин, Е.В.Русинова

Уральский государственный университет

620083 Екатеринбург, просп. Ленина, 51, факс (343) 255–7401

АООТ Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С.Петрова

111024 Москва, Перовский проезд, 35, факс (095) 361–6421

Обобщены и проанализированы результаты исследований фазовых переходов в растворах полимеров, индуцированных механическим полем. Предложен механизм влияния сдвигового поля на фазовое разделение полимерных систем. Описаны процессы динамического структурообразования, предшествующие фазовым переходам в сдвиговом и продольном полях. Рассмотрено влияние молекулярной массы, гибкости цепи и концентрации полимера, напряжения (скорости) сдвига, поверхностных энергий компонентов на фазовое разделение растворов. Проанализированы теоретические представления о фазовых переходах в растворах полимеров, вызванных механическим воздействием.

Библиография — 186 ссылок.

Оглавление

I. Введение	261
II. Динамическое структурообразование в растворах полимеров	262
III. Фазовые переходы в растворах полимеров, вызванные механическим полем	263
IV. Теоретическое обоснование фазового разделения растворов под действием механического поля	267
V. Заключение	269

I. Введение

Изучение фазовых равновесий в полимерных системах является актуальной задачей, поскольку фазовые переходы во многом определяют структуру, а следовательно, и свойства систем.

Процессы, ведущие к возникновению новых фаз, играют большую роль при полимеризации и поликонденсации, микрокапсулировании, адсорбции из растворов, при получении волокон, пленок и мембран. Исследования фазовых равновесий необходимы для развития теории растворов и экспериментальной проверки существующих теоретических положений. Поэтому, естественно, что изучению фазовых равновесий уделяется большое внимание.^{1–8}

При эксплуатации и переработке полимерные системы подвергаются различным механическим воздействиям (деформациям сдвига, растяжения, сжатия и др.). Так,

направленное механическое воздействие является основным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Например, процесс молекулярной ориентации, который можно реализовать при деформировании расплавов или растворов, зафиксированный фазовым переходом типа кристаллизации, «открыл» возможность получения высокомолекулярных волокон.

За последние годы опубликовано достаточно большое число работ по изучению влияния механических воздействий на фазовые переходы в полимерных системах, часть из них рассмотрена в обзорах^{9,10}. Не подлежит сомнению, что механическое напряжение может выступать в качестве самостоятельного термодинамического фактора, определяющего положение пограничных кривых на фазовых диаграммах — бинадалей и кривых ликвидуса. Согласно предположению С.Я.Френкеля,⁸ механическое воздействие должно приводить к смещению этих кривых. Однако теория фазовых переходов в полимерных системах, индуцированных механическим полем,[†] только разрабатывается.

В данной работе обобщены и проанализированы накопленные данные о влиянии механического поля на жидкостное и кристаллическое разделение фаз, а также на гелеобразование в растворах полимеров; фазовые переходы в смесях полимеров не рассматриваются.

С.А.Вшивков. Доктор химических наук, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений УрГУ. Телефон: (343) 261–6046, e-mail: sergey.vshivkov@usu.ru

Е.В.Русинова. Кандидат химических наук, ассистент кафедры высокомолекулярных соединений УрГУ.

Область научных интересов авторов: термодинамика и структура полимерных систем, возмущенных механическим полем.

Дата поступления 29 ноября 1997 г.

[†] Под механическим полем понимается поле векторов напряжений (сил), возникающих в системе при ее деформировании.

II. Динамическое структурообразование в растворах полимеров

В растворах полимеров задолго до достижения температур фазового разделения (T_f) (по мере приближения к ним) наблюдается изменение оптических, вязкостных, термодинамических и прочих свойств.^{7, 11–15} Это свидетельствует о непрерывной перестройке структуры растворов: резко увеличиваются флуктуации концентрации, растут размеры рассеивающих свет частиц, которые являются зародышами новой фазы.

Помимо температуры, концентрации и химического строения компонентов большое влияние на структуру растворов полимеров оказывает внешнее механическое поле, при наложении которого может происходить разворачивание макромолекул, их ориентация, приводящая к появлению надмолекулярных структур, а также разрушение имеющихся структурных образований.

Течение может быть вызвано как растягивающими, так и сдвиговыми деформациями. В сдвиговом поле происходит вращение макромолекул, и прежде чем будет достигнута наибольшая степень их растяжения, произойдет изменение направления деформации на обратное. В условиях одноосного растяжения компонента вращательного движения отсутствует и величина растяжения молекулы определяется произведением $\varepsilon\tau$, где ε — скорость развития деформации, τ — максимальное время релаксации молекулы при возврате ее к конформации клубка. Поскольку τ пропорционально молекулярной массе ($M^{1.5-2.0}$), то при высоких значениях M можно достичь значительных растяжений макромолекул даже при очень малых концентрациях ($c \approx 10^{-2}$ г·дл⁻¹) полимера.¹⁶ При этом небольшая доля молекул, молекулярная масса которых в 15 раз больше средней, деформируется в 100 раз сильнее.¹⁷ Вследствие этого при умеренно растягивающих напряжениях в потоке большая часть коротких молекул просто перемещается, а присутствующие в небольшом количестве длинные молекулы почти полностью вытягиваются и становятся способными образовывать зародыши новой фазы.

Теоретическим аспектам изучения перехода клубок–растянутая цепь посвящены работы^{18–25}. С позиций неравновесной термодинамики показано,¹⁹ что в продольном гидродинамическом поле (при одноосном растяжении) происходит полное разворачивание макромолекул, сопровождающееся увеличением диссипации энергии текущим раствором. Показано,¹⁹ что в случае «непротекаемых» макромолекулярных клубков переход цепей в развернутое состояние при изменении градиента скорости происходит как фазовый переход первого рода и сопровождается резким изменением конформационной энтропии цепи. При уменьшении молекулярной массы полимера характер перехода меняется — он становится непрерывным.

Теоретические выводы подтверждаются экспериментальными данными, полученными для разбавленных растворов карбоксиметилцеллюлозы, метилцеллюлозы, нитроцеллюлозы и ряда других полимеров.¹⁹ В работах^{26, 27} экспериментально подтвержден факт перехода макромолекул полистирола (ПС) в ксилольных растворах из клубкообразного состояния в сильно вытянутое. Переход, фиксируемый по появлению резкого двулучепреломления, наблюдали при скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) больше некоторого критического значения ($\dot{\gamma}_{кр}$). Для системы полистирол–толуол в работе²⁸ установлено соотношение $\dot{\gamma}_{кр} \approx N^n$, где N — степень полимеризации, а $n = 1.47 \pm 0.08$. Явление разворачивания цепи наблюдается и в расплавах полимеров. В работе²⁹ обнаружено, что при сдвиговых деформациях среднее растяжение молекул полиэтилена (ПЭ) в расплаве может достигать 50%.

В работах^{20–26} теоретически рассмотрены процессы разворачивания макромолекул в продольном гидродинамическом поле, проанализировано изменение коэффициента трения макромолекулы и конформационной микроструктуры цепи при растяжении. Эти явления влекут за собой изменения в окружении макромолекул:³⁰ оно становится анизотропным. Такая наведенная анизотропия определяется ориентацией макромолекул и экспериментально проявляется в эффектах двулучепреломления растворов, Вейссенберга, разбухания струи и т.п.^{16, 31}

Найдено, что степень разворачивания макромолекул в сдвиговом поле гораздо меньше, чем в растягивающем.³² Так, для достижения 100%-ного растяжения молекул полиэтилена в сдвиговом поле требуется скорость деформирования в $\sim 10^3$ раз больше, чем в растягивающем. Разворачивание и ориентация макромолекул, приводящие к их ассоциации, обнаружены для растворов полиэтиленоксида (ПЭО) и полиакриламида (ПАА),³³ полиакриловой кислоты,³⁴ полиоктилметакрилата.³⁵

Для растворов полистирола обнаружен рост флуктуаций концентраций при течении.^{36–38} Образование надмолекулярных частиц в таких процессах рассмотрено в работах^{39, 40}. Показано, что резкое возрастание флуктуаций концентраций может приводить к фазовому разделению системы. В растворах смесей полимеров величина флуктуаций концентраций изменяется экстремально с увеличением скорости сдвига и принимает наибольшее значение при средних значениях $\dot{\gamma}$. Так же зависят от $\dot{\gamma}$ процессы образования мицеллярных структур в водных растворах ПАВ.^{41, 42}

Для систем поливиниловый спирт–вода,^{43–46} ПЭО–вода,^{47, 48} ПЭ–ксилон,^{49, 50} ПЭ–октадекан⁵¹ обнаружено, что при механическом воздействии (перемешивании, течении) в растворах происходят процессы структурообразования, заканчивающиеся фазовым разделением. Аналогичные эффекты наблюдали для систем ПАА–вода,^{52–54} ПС–диоктилфталат,⁵⁵ полиметилметакрилат (ПМАА)–хлорированный бифенил,⁵⁶ ПС–декалин,⁵⁷ ПС–циклогексан.⁵⁸ Обнаружено, что наиболее интенсивно динамическое структурообразование проявляется в области умеренно концентрированных растворов.⁵⁹ В табл. 1 приведены данные о влиянии механического поля на свойства ряда полимерных систем.

Структурообразование имеет место в рабочих узлах реометров, геометрия которых различна: конус–плоскость, коаксиальные цилиндры, капилляр. При этом влияние деформирования на растворимость не зависит от вида деформации. Так, авторы работы⁶⁹ получили одинаковые результаты при изучении изменения T_f растворов при ламинарном пуазейлевом течении через капилляр и при торсионном течении в зазоре между конусом и пластиной. Это общее явление для растворов полярных и неполярных полимеров с высокой молекулярной массой в широком диапазоне концентраций при любых температурах и в любых растворителях.

Таким образом, при исследовании структуры растворов полимеров было показано, что, во-первых, в гидродинамическом поле происходит разворачивание макромолекул, а также их ориентация и ассоциация, приводящие к фазовому разделению; во-вторых, в зависимости от скорости сдвига и концентрации полимера влияние механического поля на структуру растворов носит экстремальный характер; в-третьих, с увеличением молекулярной массы и концентрации полимера структурообразование начинается при меньших скоростях сдвига; в-четвертых, иногда из раствора выделяется твердая фаза с новой морфологией, которая полностью устойчива к повторному растворению (см. табл. 1).

Таблица 1. Влияние механического поля на свойства растворов полимеров.

Система	Скорость сдвига, с ⁻¹	Вид деформации	Результат воздействия	Ссылки
Полиметакриловая кислота – вода	10	Сдвиг	Необратимое структурообразование	60
ПАА – вода	1000	»	Образование гелеподобных частиц	61
ПММА – хлорированный бифенил	20	»	Необратимое структурообразование	62
ПВС – вода	1000	»	Образование агрегатов молекул	63
		Растягивающее поле	Ориентационное отвердевание	64
ПС – диоктилфталат	20	Сдвиг	Образование гелеподобных частиц	61
ПС – хлорированный дифенил	150	»	Обратимое структурообразование	65
ПС – циклогексанон	400	»	Необратимое структурообразование	66
ПС – диоктилфталат	100	»	Обратимое фазовое разделение	67
ПС – декалин	100	»	То же	67
ПС – <i>трет</i> -бутилацетат		»	»	68
ПС – диоктилфталат		»	»	69
		»	Структурообразование	70
ПЭ – ксилол	—	»	Кристаллизация	71, 72
ПВС – вода	200	»	Необратимое структурообразование	73
		»	Необратимое фазовое разделение	74
		Перемешивание	Структурообразование	46, 75
Вирус табачной мозаики – вода	14400	Сдвиг	Необратимое структурообразование	76
Альбумин – вода	290	»	Обратимое структурообразование	76
Полиэфирные и эпоксидные смолы в толуоле и этилбензоле		»	Резкое изменение вязкости	77
ПЭ – ксилол	150 об/мин	»	Необратимое разделение	78
	2000	Растягивающее течение	Кристаллизация	79
ПЭ – дифениловый эфир	2000	То же	»	79
ПЭ – октадекан		Сдвиг	»	51
ПЭО – хлорированный дифенил	100	»	Необратимое структурообразование	80
ПЭО – вода	1000–10 000	»	То же	47
		Турбулентное течение	Структурообразование	81, 82
Поликапроамид – капролактан		Сдвиг	Кристаллизация	83
ПАА – вода		Перемешивание	Необратимое структурообразование	52
		Растягивающее течение	Структурообразование	54

III. Фазовые переходы в растворах полимеров, вызванные механическим полем

1. Системы с кристаллическим разделением фаз

Наиболее полно влияние механического поля на процесс кристаллизации изучено для расплавов полимеров.^{84–98} Явление кристаллизации под действием приложенного механического напряжения было обнаружено в 1805 г. Гау.⁸⁷ Позже этой проблемой занимались Катц,⁸⁸ Флори,⁸⁹ Кригбаум и Роу,⁹⁰ Виноградов и Малкин,⁹¹ Хаас и Максвелл,⁹² Сатерн и Портер,⁹³ Фрицше и Прайс,⁹⁴ Баранов,⁹⁵ Хофман,⁹⁶ Линденмайер.⁹⁷ Это явление детально рассмотрено в монографии⁹ и обзоре⁹⁸.

Кристаллизацию полимеров из растворов и расплавов, вызванную механическим воздействием, наблюдали в работах^{99–121}. Так, методами двулучепреломления и малоуглового рассеяния света изучена⁹⁹ кристаллизация при растяжении *цис*-1,4-полиизопрена, *транс*-1,4-полибутадиена, полиэтилентерефталата, поливинилкарбазола и поливинилхлорида. Образование стержневидных кристаллических структур при сдвиге и растяжении обнаружено для расплавов^{100, 101} и растворов¹⁰² полиэтилентерефталата в *м*-крезоле и дифениловом эфире. Изучена кристаллизация в сдвиговом

поле расплавов изотактического полистирола,¹¹⁸ полиэтилена,^{94, 121} полиэтиленоксида.^{95, 113, 122}

Для расплавов установлено, что механическое воздействие (деформации растяжения, сдвига) увеличивает степень ориентации цепей макромолекул, что приводит к следующим явлениям: уменьшается индукционный период кристаллизации, повышается температура кристаллизации (на десятки градусов), увеличивается скорость роста зародышей на 2–4 порядка, возрастает скорость нуклеации на 1–2 порядка, уменьшается критический размер зародышей новой фазы.

Повышение температуры кристаллизации обнаружено и для растворов полимеров. Авторы статьи¹⁰² показали, что при течении растворов полиэтилентерефталата в дифениловом эфире кристаллизация полимера происходит при температуре на 10 К выше, чем при охлаждении в статических условиях. Выделенный полимер состоял из вытянутых кристаллов, термически более стабильных, чем сферолиты, получающиеся при фазовом разделении невозмущенных растворов.

Пенингсом с соавт.^{78, 108, 116} были проведены систематические исследования кристаллизации полиэтилена из текущих растворов. Они обнаружили, что при течении наблюдается повышение температуры кристаллизации полимера на 15–20 К, а скорость кристаллизации возрастает в несколько тысяч раз. Аналогичные зависимости для растворов полиэтилена наблюдали в работах^{103–107, 111}. Следует отметить,

что экспериментальные данные хорошо согласуются с температурами кристаллизации, рассчитанными с использованием теории кристаллизации полимеров из расплавов при деформировании.^{103, 108} Ускорение кристаллизации при течении было обнаружено в растворах полипропилена, полиэтиленоксида,¹⁰³ поли-*n*-фенилтерефаламида.¹⁰⁴

Авторы работ^{123, 124}, изучая кристаллизацию поликапроамида в капролактаме, обнаружили, что при увеличении скорости сдвига до 50 с^{-1} наблюдается уменьшение индукционного периода кристаллизации, но начиная с 130 с^{-1} течение уже замедляет кристаллизацию, т.е. происходит инверсия. Предполагается,^{95, 123, 124} что это связано с разрушением зародышей кристаллизации при высоких скоростях сдвига.

Таким образом, экспериментально было показано, что процессы разворачивания макромолекул при течении и ориентация цепей способствуют образованию зародышей новой фазы и фазовому разделению. Первой работой, в которой детально изучено влияние напряжения сдвига на положение пограничной кривой при кристаллическом разделении фаз, является статья Малкина и Куличихина.¹²⁴ Авторы показали, что в механическом поле происходит смещение пограничной кривой в область более высоких температур. Величина смещения зависит от скорости сдвига и обусловлена уменьшением энтропии системы из-за процессов разворачивания и ориентации макромолекул при течении.

Позже в работах^{48, 125, 126} были определены T_f растворов и температуры плавления полиэтилена в статических и динамических условиях (рис. 1). Обнаружено, что наложение механического поля приводит не только к повышению T_f и $T_{пл}$, но и к изменению формы пограничной кривой. Только для разбавленных растворов ($c < 1 \text{ мас. \%}$) не установлено изменения T_f в исследованном диапазоне γ . В концентрированных растворах при увеличении скорости сдвига наблюдается повышение T_f на 10–30 К. Для растворов с $c = 30$ и 40 мас. % функция $T_f - \gamma$ представляет собой кривую с максимумом, что свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации от скорости деформирования раствора. Аналогичную корреляцию наблюдали авторы работы¹²³. Это общее явление, связанное с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разворачивания макромолекул, их ориентации при течении и разрушения зародышей новой фазы механическим полем при высоких γ . Первый процесс способствует кристаллизации, второй — препятствует фазовому разделению.

Анализируя данные о кристаллизации ПЭ из текущих растворов, авторы работы¹²⁷ предположили, что образованию фибрилл ПЭ предшествует возникновение аморфных гелеподобных фаз. На этом основании они делают вывод,

что фазовая диаграмма растворов кристаллизующегося полимера при течении может изменяться как количественно, так и качественно. Действительно, сдвиговое поле приводит к качественному изменению пограничной кривой (см. рис. 1). Появляется максимум, положение которого смещается к меньшим концентрациям полимера при увеличении скорости сдвига. Такие кривые характерны для систем, в которых одновременно происходит как жидкостное, так и кристаллическое разделение фаз. Однако мы не наблюдали жидкостного расслаивания в данной системе, сдвиговое поле приводило лишь к уменьшению степени кристалличности ПЭ, выделяющегося из растворов.

2. Системы с жидкостным расслаиванием

Первое упоминание о влиянии механического воздействия на жидкостное расслаивание содержится в работах Винзора,¹²⁸ который обнаружил, что мутные системы, такие как вода–циклогексанол–алкильные эфиры полиэтиленгликоля, лауриловый спирт–сульфодиоктилсукцинат–бензол–этиленгликоль и др. при энергичном встряхивании становятся прозрачными и возвращаются в исходное состояние через несколько минут покоя.

Куном с соавт.^{129–131} была изучена тройная, расслаивающаяся при охлаждении система полистирол–этилцеллюлоза–бензол. Они показали, что мутный в статических условиях раствор при течении становится прозрачным при некоторой критической скорости сдвига, а затем снова расслаивается, но уже при более низкой температуре, т.е. растворимость компонентов при течении возрастает. При этом разность температур фазового разделения в динамических и статических условиях (ΔT) определяется соотношением $\Delta T = -(\gamma_{кр}/\alpha)$, где $\alpha = 3.6 \cdot 10^6 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$. Из данного уравнения следует, что существенные изменения T_f при течении должны наблюдаться для полимеров с большой молекулярной массой ($10^6 - 10^7$).

Улучшение смешиваемости при течении обнаружено и для других тройных систем: ПС–полипропилен–декалин,¹³² ПС–полипропилен–толуол,¹³³ леугмин–хлористый натрий–вода,¹³⁴ ПС–полибутидиен–диоктилфталат.^{135, 136}

Авторы работ^{129–131} связывают наблюдаемое явление с разрушением механическим полем капли новой фазы. Это возможно, если величина межфазной поверхностной энергии невелика ($\sigma \approx 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$). В таком случае энергии гидродинамического поля может быть достаточно для компенсации пристоа свободной энергии в результате разрушения капель. Разрушение капель продолжается до тех пор, пока они не достигнут объема V :¹³⁷

$$V = \left(\frac{0.74\sigma}{\eta\gamma} \right)^3,$$

где η — вязкость окружающей среды.

Явление гомогенизации при течении тройной расслаивающейся при охлаждении системы ПС–полибутидиен–диоктилфталат исследовано методом малоуглового рассеяния света в работах^{136–138}. Установлено, что понижение T_f связано со скоростью сдвига в диапазоне от 6 до 1300 с^{-1} соотношением

$$\frac{\Delta T_{кр}}{T_{кр}} = (2.6 \pm 0.6) \cdot 10^{-3} \gamma^{0.50 + 0.02}.$$

Улучшение растворимости компонентов объясняется тем, что механическое поле подавляет флуктуации концентрации и разрушает зародыши новой фазы. Аналогичные данные получены с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов в работе¹³⁷.

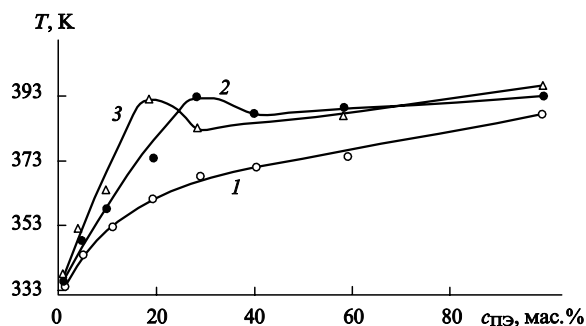


Рис. 1. Погораничные кривые для системы ПЭ ($M_\eta = 2.3 \cdot 10^5$) – ксилол.

$\gamma, \text{ с}^{-1}$: 1 — 0, 2 — 47, 3 — 246.

Ухудшение смешиваемости компонентов при течении наблюдалось при исследовании оптических свойств системы ПС–толуол.¹³⁹ Параллельно стенкам капилляра пропускался луч света, при этом было обнаружено, что при течении слой раствора, рассеивающий свет, уменьшался.

В работе Филиппова и Ферстрейта⁶⁷ впервые рассмотрено влияние изменения взаимной растворимости компонентов при течении на вид фазовой диаграммы. Они показали, что при течении T_f растворов полистирола в диоктилфталате и декалине увеличиваются от 284 до 313 К и от 289 до 302 К соответственно.

Позже смещение пограничных кривых в сдвиговом поле для систем ПС–циклогексан, ПММА–бутанол, ПЭО–вода наблюдали в работе⁴⁷. Повышение верхней (ВКТР) и понижение нижней (НКТР) критических температур растворения (рис. 2) означает ухудшение растворимости компонентов и образование в растворах устойчивых ассоциатов макромолекул полимера при температурах, при которых в статических условиях они не образуются. Обнаруженное явление связывают^{47, 67} с разворачиванием макромолекулярных клубков в механическом поле и ориентацией цепей в направлении потока, что приводит к увеличению числа контактов между макромолекулами, т.е. к увеличению степени ассоциации. Это предположение подтвердилось экспериментально.^{54, 58, 70, 84, 140, 141}

Ухудшение растворимости компонентов, проявляющееся в изменении T_f текущих растворов, обнаружено также для систем поливинилацетат–этанол,¹⁴² ПММА–ДМФА,¹⁴³ полистирол–циклогексанон–этанол,¹⁴⁴ полибутадие–толуол–этанол,¹⁴⁴ полидиметилсилоксан–метилэтилкетон.¹⁴⁵

Для систем полипропиленгликоль–вода, полиакриловая кислота–диоксан, поли-*n*-хлорстирол–изобутилацетат показано,¹⁴⁵ что механическое воздействие может и не приводить к смещению пограничных кривых, если процессы разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей при течении затруднены. В данном случае незначительное разворачивание макромолекул объясняется малой молекулярной массой полипропиленгликоля (1000), высокой стабильностью глобул полиакриловой кислоты вблизи T_f ,

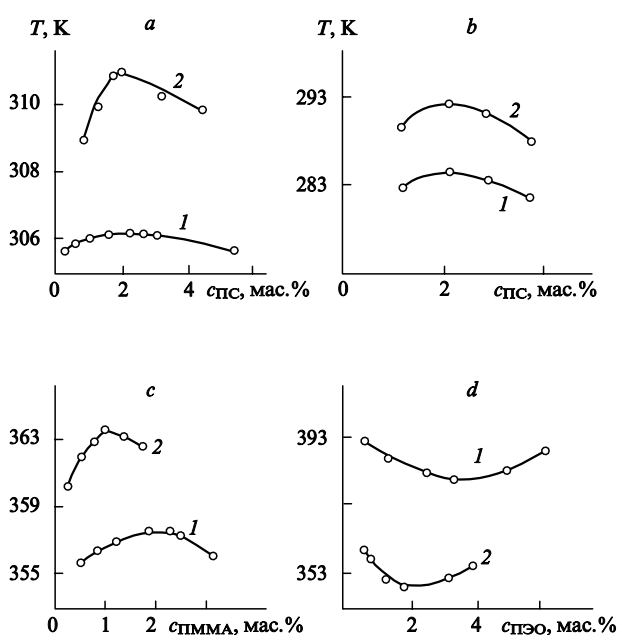


Рис. 2. Пограничные кривые для систем ПС–циклогексан (а), ПС–ди-(2-этилгексил)фталат (b), ПММА–бутанол (с), ПЭО–вода (d) в статических (1) и динамических (2) условиях.

обусловленной внутримолекулярными водородными связями.¹⁴⁶ Ориентации молекул поли-*n*-хлорстирола препятствует тепловое движение (НКТР = 423 К). Таким образом, ориентационные эффекты у всех трех систем выражены слабо и они могут компенсироваться эффектом разрушения зародышей новых фаз в механическом поле. Это приводит к неизменности положения пограничных кривых.¹⁴⁷

Изучению жидкостного расслаивания растворов полимеров, инициированного механическим полем, посвящены работы Вольфа с соавт.^{148–154} На примере растворов ПС в декалине, *трет*-бутилацетате, диоктилфталате показано, что в зависимости от концентрации, молекулярной массы полимера и величины γ можно ожидать как расслаивания, так и гомогенизации систем при течении: для ПС с $M = 10^5$ механическое поле не влияет на T_f растворов, для образца с $M = 6 \cdot 10^5$ течение приводит к улучшению смешиваемости, что проявляется в понижении T_f , для образца с $M = 2 \cdot 10^6$ наблюдается ухудшение растворимости при течении. Для растворов с $M = 1.2 \cdot 10^6$ при малых скоростях сдвига $\Delta T = 0$, при повышении γ величина ΔT становится отрицательной (растворимость улучшается), при больших значениях скорости сдвига ($\gamma = 3000 \text{ с}^{-1}$) имеет место неравенство $\Delta T > 0$.

Другая зависимость обнаружена для системы ПС–циклогексанон–этанол.¹⁴⁴ Для образцов ПС с $M < 10^4$ механическое поле не влияет на величины T_f , с $M \approx 10^6$ зависимость ΔT – γ описывается кривой с максимумом. Это объясняется тем, что в системе протекают два противоположных процесса: ориентация макромолекул при течении и разрушение зародышей новой фазы механическим полем. Первый процесс способствует фазовому разделению, второй — препятствует разделению на фазы. Для растворов ПС, поливинилацетата, полибутадиена показано, что ухудшение смешиваемости при течении можно описать одной кривой в координатах ΔT – τ (τ — напряжение сдвига). Улучшение растворимости компонентов (уменьшение ΔT) начинается для каждого полимера с разных τ .

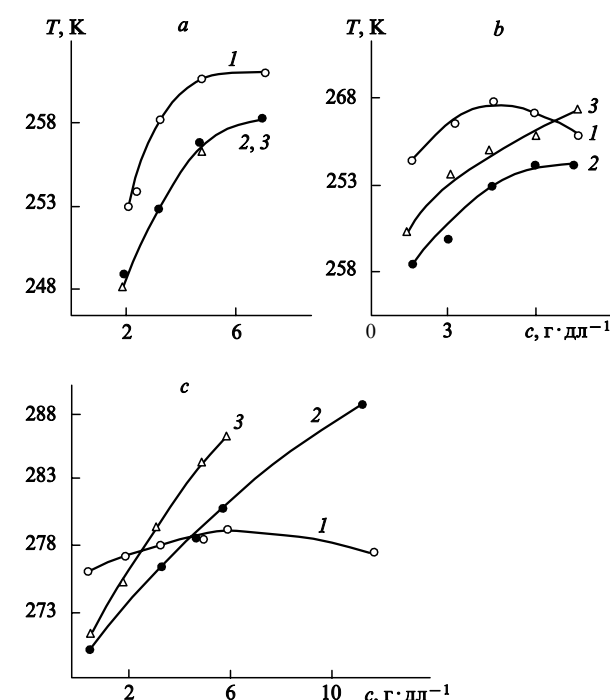


Рис. 3. Пограничные кривые для системы ПС–ди-(2-этилгексил)фталат. $M_n = 5.7 \cdot 10^4$ (а), $1.6 \cdot 10^5$ (b), $2.5 \cdot 10^5$ (с); $\gamma, \text{с}^{-1}$: 1 — 0, 2 — 24, 3 — 118.

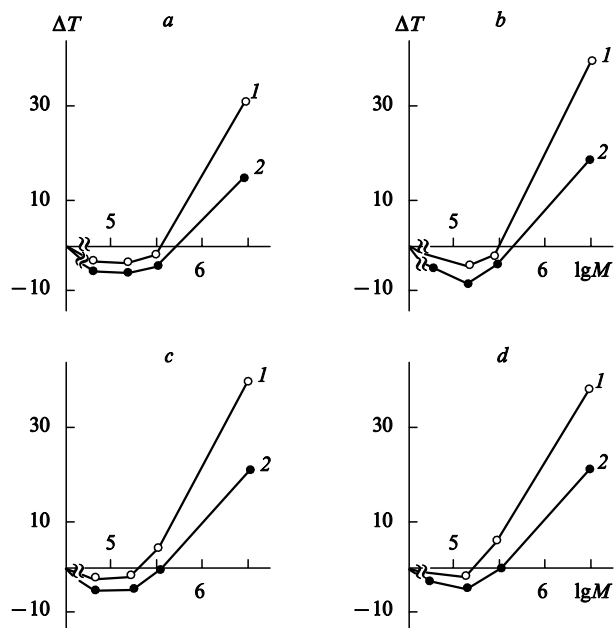


Рис. 4. Зависимость ΔT от $\lg M$ для системы ПС–ди-(2-этилгексил)фталат.

ПС, г·дл⁻¹: а — 1.51, б — 3.06, в — 4.26, д — 5.00; γ , с⁻¹: 1 — 118, 2 — 24.

В работах ^{155, 156} проведено систематическое изучение влияния молекулярной массы и концентрации полимера на жидкостное расслаивание системы ПС–ди-(2-этилгексил)фталат, под действием механического поля (рис. 2–4). Увеличение γ приводит к смещению пограничной кривой в область более высоких температур, т.е. к ухудшению растворимости высокомолекулярного образца ПС. Более сложное влияние механического поля наблюдается для растворов ПС с меньшей молекулярной массой. Для образца с $\bar{M}_n = 5.7 \cdot 10^4$ отмечено улучшение растворимости компонентов, что проявляется в понижении T_f . Эти данные свидетельствуют об инверсии влияния механического поля на жидкостное расслаивание: в разбавленных и умеренно концентрированных растворах взаимная растворимость компонентов улучшается при течении ($\Delta T < 0$), в концентрированных — ухудшается ($\Delta T > 0$). Чем больше молекулярная масса полимера и чем выше γ , тем меньше концентрация точки инверсии (c_i). Следует отметить, что c_i близка по величине к концентрации начала перекрывания макромолекулярных клубков, которая по Дебаю равна $c^* = [\eta]^{-1}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Можно предположить, что в растворах с $c < c^*$ сдвиговое поле способно разрушать ассоциаты флуктуационной природы, которые образуют макромолекулярные клубки в растворах при ухудшении качества растворителя. Зависимость ΔT от молекулярной массы ПС для эквипонцентрированных растворов описывается кривыми с минимумами. При этом критическая величина молекулярной массы ($M_{кр}$), начиная с которой $\Delta T > 0$, уменьшается с ростом концентрации полимера и скорости сдвига. Для растворов ПС с $M < M_{кр}$ взаимная растворимость компонентов в сдвиговом поле улучшается.

Бархам и Келлер ¹⁴³ считают, что при течении растворов происходит адсорбция макромолекул на стенках капилляра. Они разделяют адсорбционные слои по толщине: 1 — слой толщиной в несколько микрон, которые образуются при адсорбции из растворов в хороших растворителях при малых γ (о наличии таких слоев говорится в монографии ¹⁵⁷); 2 — слои, образующиеся в плохих растворителях

при высоких γ , достигающие по толщине нескольких миллиметров; эти слои блокируют капилляр, что приводит к росту τ . В таких случаях говорят об образовании гелеподобных частиц. Бархам и Келлер ¹⁵⁸ попытались разделить процессы жидкостного расслаивания фаз и образования адсорбционных слоев, используя осциллирующее течение. Найдено, что периодическое изменение направления течения препятствует росту адсорбционных слоев, но не мешает жидкостному расслаиванию, которое определяется величиной напряжения сдвига, а не его направлением. Установлено четыре типа течения растворов полиметилметакрилата в диметилфталате: 1 — обычное течение при малых скоростях колебания ротора (меньше $2 \cdot 10^{-5}$ рад·с⁻¹), невозмущенное ни адсорбцией, ни фазовым разделением; 2 — течение, при котором τ возрастает со временем до постоянной величины (при $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-2}$ рад·с⁻¹), что связывают с образованием адсорбционных слоев из взаимопроникающих цепей; 3 — течение с непрерывным возрастанием τ (для $10^{-2} - 2$ рад·с⁻¹), обусловленное образованием адсорбционных слоев и последующим жидкостным расслаиванием по механизму нуклеации и роста, роль зародышей играют адсорбционные слои; 4 — течение с большими неустойчивыми осцилляциями τ . Растворы при скоростях > 3 рад·с⁻¹ начинают мутнеть, что вызвано жидкостным расслаиванием по спинодальному механизму. Таким образом, переход от типа поведения 3 к 4 отвечает переходу через спинодаль, а переход от 2 к 3 соответствует пересечению бинадали. Используя эти реологические критерии, Бархам и Келлер определили бинадали и спинодали, показав, что с увеличением τ пограничные кривые и ВКТР смещаются в область более высоких температур. В табл. 2 приведены системы полимер–растворитель, проявляющие аномалии при течении.

Влияние механического поля на фазовые переходы в растворах, в которых реализуется разделение фаз на жидкие и кристаллические, изучено в работах ^{168–170} для систем полиэтиленгликоль (ПЭГ)–полипропиленгликоль (ППГ) и ПЭГ–глицерин–вода. В первой системе наблюдается сочетание жидкостного и кристаллического разделения фаз при охлаждении, во второй имеет место жидкостное расслаивание при нагревании и кристаллическое фазовое разделение при охлаждении. Для системы ПЭГ–ППГ сдвиговое поле существенно повышает температуры кристаллизации ($\Delta T \approx 10 - 16$ К) и практически не влияет на жидкостное расслаивание. Отсутствие заметного влияния гидродинамического поля на жидкостное расслаивание растворов ПЭГ обусловлено его малой молекулярной массой. Аналогичная зависимость обнаружена для системы ПЭГ–глицерин–вода: изменение температур кристаллизации при течении почти на порядок больше изменений температур жидкостного расслаивания. В обеих системах растворимость компонентов при течении уменьшается.

3. Гелеобразующие системы

В работе ¹⁷¹ для системы полиметакриловая кислота–вода обнаружено, что в сдвиговом поле наблюдается гелеобразование, приводящее к резкому возрастанию вязкости. Временная зависимость вязкости (при $\gamma = \text{const}$) описывается кривой с максимумом, положение которого с увеличением γ смещается в область меньших времен воздействия. Уменьшение вязкости связывают с макроскопическим разрушением образовавшегося геля. Полагают, что агрегация молекул полиметакриловой кислоты является результатом деформации и ориентирования полимерных цепей.

В работе ¹⁶⁹ показано, что увеличение вязкости при сдвиге можно описать уравнением Аврами, обычно используемым для описания кристаллизации полимеров. Явление гелеобра-

Таблица 2. Системы полимер–растворитель, проявляющие аномалии при течении.

Система	Геометрия узла реометра	Тип поведения	Ссылки
ПС–толуол	Капилляр	Образование адсорбционных слоев	56, 62, 158
ПС–декалин	»	То же	158
ПС–хлороформ	»	»	160
ПС–диметилфталат	Конус–плоскость	Спинодальный распад	161
ПС–диоктилфталат	Коаксиальные цилиндры	Фазовое разделение по механизму нуклеации и роста или спинодальный распад	67
	Капилляр	Фазовое разделение по механизму нуклеации и роста	67
ПЭ–ксиллол	Коаксиальные цилиндры	То же	162
ПЭ–декалин	То же	Спинодальный распад	163
	Капилляр	Фазовое разделение по механизму нуклеации и роста	164
ПАА–вода	»	Образование адсорбционных слоев	165
Протеины–вода	Осциллирующая пластина	Спинодальный распад	166
ПВС–вода	Коаксиальные цилиндры	То же	162
ПММА–диметилфталат	Конус–плоскость	Фазовое разделение по механизму нуклеации и роста или спинодальный распад	161
	Коаксиальные цилиндры	Фазовое разделение по механизму нуклеации и роста	62
	Капилляр	То же	62
ПММА–хлорнафталин	Конус–плоскость	»	167
	Коаксиальные цилиндры	»	62
ПММА–ксиллол	То же	»	62

зования при течении обнаружено для водных растворов поливинилового спирта,¹⁷² желатины,¹²⁶ гидроксипропилгуара,¹⁷³ а также для системы полидиметилсилоксан–метилэтилкетон.¹⁷⁴

Противоположное явление обнаружено для системы ди-ацетат целлюлозы–ацетон–вода, образующей гель при охлаждении.^{125, 170} Наложение механического поля приводит к понижению температур гелеобразования, т.е. к расширению гомогенной области. По-видимому, данное явление связано с тем, что ди-ацетат целлюлозы обладает большой кинетической жесткостью, поэтому при течении не должно наблюдаться значительного дополнительного разворачивания макромолекул. Следовательно, роль гидродинамического поля сводится в основном к разрушению зародышей новой фазы, что приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов. Установлено, что при деформировании с $\gamma \approx 10^2 \text{ с}^{-1}$ могут существовать растворы, содержащие в 1.4–2 раза больше полимера, чем в отсутствие течения.

IV. Теоретическое обоснование фазового разделения растворов под действием механического поля

1. Жидкостное расслаивание

В настоящее время существует несколько подходов к описанию влияния механического поля на смешиваемость компонентов в полимерных системах. Так, Ди Марцио и Гуттман¹⁷⁵ полагают, что причина расслаивания растворов при течении заключается в полимолекулярности полимеров. Поскольку центры тяжести частиц не могут подходить к стенкам капилляра на расстояние, меньшее их радиусов, то большие молекулы будут ближе к центру капилляра и, следовательно, будут перемещаться с большей скоростью, чем малые, что приводит к фазовому разделению. Однако эта концепция не получила дальнейшего развития, поскольку не объясняет смещения пограничных кривых для растворов мономолекулярных полимеров и низкомолекулярных веществ.

Другие исследователи^{67, 126, 127, 149, 154} предлагают представлять энергию смешения раствора в механическом поле (ΔG_γ) как сумму энергии смешения в статических условиях (ΔG) и энергии, запасенной раствором при течении (G_s),

$$\Delta G_\gamma = \Delta G + G_s.$$

Энергию смешения раствора в статических условиях рассчитывают по теории Флори–Хаггинса

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2),$$

где n , ϕ с индексами 1 и 2 — число молей и объемная доля растворителя (1) и полимера (2) соответственно, χ — параметр, отражающий взаимодействие растворителя (1) с полимером (2). Энергию G_s , запасаемую раствором при течении вследствие разворачивания и ориентации макромолекул, можно определить по уравнению^{67, 148}

$$G_s = \tau I,$$

где τ — напряжение сдвига, I — податливость, обусловленная первой разностью нормальных напряжений и равная для ньютоновских растворов

$$I = 0.4 \frac{M_2}{c_2 RT} \left(1 - \frac{\eta_0}{\eta} \right)^2,$$

где M_2 — молекулярная масса полимера, c_2 — концентрация полимера, η_0 и η — вязкости растворителя и раствора соответственно.

Первые расчеты запасенной энергии при температурах, близких T_ϕ , были сделаны Фер Стрэйтом и Филипповым⁶⁷ для системы ПС–декалин. Показано, что при $\Delta T \approx 5 \text{ К}$, $\tau = 3 \cdot 10^3 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-2}$, $I \approx 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{дин}^{-1}$, $\chi = 0.5$, $\phi_2 = 0.03$ запасенная энергия G_s составляет $2 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-3}$. Значение G_s по порядку величины совпадает с изменением энергии смешения ($\Delta G'$), необходимой для данного изменения T_ϕ раствора ($\Delta G' \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{см}^{-3}$). В работе¹⁵⁵ для системы ПС–ди-(2-этилгексилфталат) рассчитаны концентрационные зависимости G_s и $\Delta G'$, соответствующей изменению T_ϕ при течении. Найденные величины совпали. Следовательно, изменение растворимости компонентов в механическом поле действительно может быть обусловлено энергией, запасаемой растворами при течении.

Авторы работы⁶⁹ обнаружили для системы ПС–ди-октилфталат, что зависимость нормальных напряжений, определяющих величину G_s , от концентрации полимера при постоянном τ описывается кривой с максимумом. Чистый растворитель ведет себя как ньютоновская жидкость, поэтому нормальные напряжения равны нулю. Добавление полимера придает растворам эластичные свойства, что при-

водит к возникновению нормальных напряжений при сдвиговом деформировании. При больших концентрациях полимера образовавшаяся флуктуационная сетка зацеплений препятствует эластичной деформации цепей в сдвиговом поле, что приводит к уменьшению нормальных напряжений. Именно экстремальным характером зависимости $G_s - c$ авторы работы⁶⁹ объясняют обнаруженную ими экстремальную зависимость $\Delta T - c$.

Используя соотношение Маруччи и Сартти¹⁷⁶ между эластичностью раствора и G_s , авторы работы⁶⁹ вывели уравнение, связывающее параметры системы для критической точки в сдвиговом поле,

$$-\frac{1}{(1 - \varphi_2)^2} + 2\chi - \frac{a\bar{V}_1}{RT} = 0,$$

где a — коэффициент, связывающий G_s с объемной долей полимера, $\bar{V}_1$ — парциальный мольный объем растворителя.

Сопоставив данное уравнение с известным уравнением

$$-\frac{1}{(1 - \varphi_2)^2} + 2\chi_0 = 0,$$

при условии $\gamma = 0$ можно найти параметр взаимодействия между компонентами в текущем растворе

$$\chi = \chi_0 + \frac{a\bar{V}_1}{2RT}.$$

Авторы работы⁶⁹ полагают, что концентрация полимера в критической точке системы не изменяется при течении, но параметр взаимодействия «сдвигается» на величину $\Delta\chi = a\bar{V}_1/2RT$. Следовательно, пограничные кривые при механическом воздействии должны смещаться вдоль оси T параллельно пограничным кривым для невозмущенной системы. Экспериментально определенные величины ΔT растворов ПС в диоктилфталате в интервале от 3 до 28 К совпали с предсказанными в работе⁶⁹ с погрешностью ± 3 К. Однако следует отметить, что экспериментальные пограничные кривые с увеличением τ смещаются по оси T непараллельно пограничным кривым невозмущенной системы.

Вольф и Хорст^{149, 154}, используя представления о запасенной энергии, рассчитали ряд пограничных кривых и показали, что в общем случае в механическом поле можно ожидать как ухудшения, так и улучшения растворимости компонентов. Все определяется соотношением concentra-

ционных зависимостей ΔG_γ , ΔG , G_s (рис. 5). Для растворов полимеров с малой молекулярной массой максимуму G_s отвечает концентрация больше критической концентрации φ_2^{kp} , в этом случае вклад G_s в ΔG системы может привести к гомогенизации системы при течении, а следовательно, к изменению формы кривой $\Delta G - \varphi_2$. Для растворов полимеров с большими молекулярными массами концентрация, отвечающая максимуму G_s , и φ_2^{kp} сопоставимые величины. В этом случае гомогенная система, для которой кривая $\Delta G - \varphi_2$ вогнута (что отвечает термодинамически устойчивому состоянию), в механическом поле расслаивается на две фазы, и на кривой $\Delta G_\gamma - \varphi_2$ появляются экстремумы. Согласно расчетам Вольфа и Хорста^{149, 154} при определенных τ растворы полимеров могут расслаиваться на три сосуществующие фазы. Для таких систем Вольф вводит эвлитическую точку, в которой пересекаются две бинодали, появляющиеся из одной исходной при деформировании (исходная бинодаль отвечает невозмущенной системе).

В работах^{127, 177} изменение свободной энергии смешения при течении связывают с уменьшением гибкости цепи при деформировании. Авторы статьи¹⁷⁷ ввели в уравнение Флори¹⁷⁸ для f -доли гибких связей в макромолекуле параметр A , отражающий работу внешнего механического поля по растяжению макромолекулы,

$$f = \frac{(z - 2) \exp(-\varepsilon/kT - A)}{1 + (z - 2) \exp(-\varepsilon/kT - A)}, \quad (1)$$

где z — координационное число в модели квазирешетки, ε — разность свободных энергий гибкой и жесткой конформации макромолекулы, $A = Fl/kT$ (F — растягивающая сила, приложенная к сегменту длиной l). Показано,¹⁷⁷ что изотропный раствор при наложении механического поля может стать анизотропным. Данный подход не предусматривает улучшения смешиваемости компонентов при течении, обнаруженного экспериментально.

В работе¹²⁷ проанализированы два последних приближения. Авторы использовали уравнение (1) с условием, что Fl представляет собой увеличение свободной энергии, связанное с перемещением сегментов макромолекул с характеристической длиной l . В этом случае свободную энергию системы полугибких цепей в текущем растворе, содержащем n_2 полимерных молекул и n_1 молекул растворителя можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta G = kTn_2 \left\{ (x - 1) - \ln\left(\frac{xz}{2}\right) + (x - 2)[f \ln f + \right. \\ \left. + (1 - f) \ln(1 - f) - f \ln(z - 2)] \right\} + n_2 \{ f(x - 2)(\varepsilon + Fl) \} + \\ + kT(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 + \chi n_2 \varphi_1), \end{aligned} \quad (2)$$

где x — число сегментов длиной l в макромолекуле. Из уравнений (1) и (2) получено выражение для свободной энергии смешения, с помощью которого были рассчитаны химические потенциалы компонентов и изменение свободной энергии на 1 моль полимера при течении

$$\Delta G_f = RT(x - 2) \ln[(1 - f)(z - 1)]. \quad (3)$$

Авторы статьи¹²⁷ показали, что уравнение (3) для расчета бинодали имеет решение только в том случае, когда цепи после фазового распада в концентрированной фазе более выпрямлены, чем в разбавленной. Анализируя приближение запасенной энергии, они получили следующее выражение для энергии смешения текущего раствора:

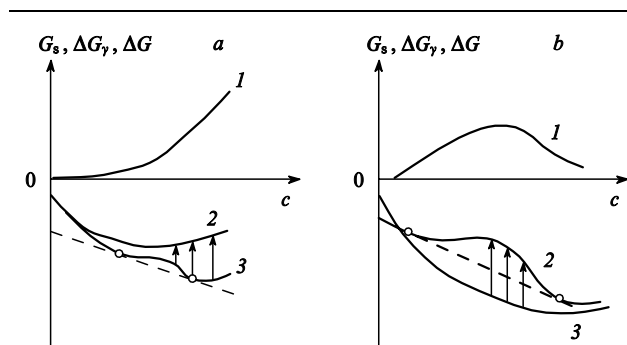


Рис. 5. Концентрационные зависимости запасенной свободной энергии (G_s), свободной энергии образования растворов в динамических (ΔG_γ) и в статических (ΔG) условиях (c — концентрация полимера).¹⁴⁹

a — гомогенизация системы при течении; b — фазовое разделение системы при течении; 1 — G_s , $\gamma = \text{const}$, 2 — ΔG_γ , 3 — ΔG .

$$\Delta G_{\gamma} = RT \left\{ N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + \chi x N_2 \varphi_1 - \right. \\ \left. - N_2 \left[\ln \frac{x}{2} + \ln \frac{z}{z-1} + (x-1) \ln \left(\frac{z-1}{e} \right) \right] \right\} + N_2 G_3,$$

где N_1 и N_2 — число молей растворителя и полимера соответственно, G_s отражает изменение свободной энергии при растяжении одного моля макромолекул, e — основание натурального логарифма. Следует отметить, что выражения для G_s , приведенные в работе ¹²⁷, выведены с учетом свойств раствора, а не отдельных макромолекул. При $G'_s = G_s$ (индекс «штрих» относится к более концентрированной фазе) никакого сдвига бинодали наблюдаться не должно. Из полученного в работе ¹²⁷ соотношения

$$G'_s - G_s = RT(x-2) \ln \left(\frac{1-f'}{1-f} \right)$$

следует, что приближения понижения гибкости цепей и запасенной энергии идентичны, если G_s интерпретируется как свободная энергия перехода клубок–растянутая цепь. Двухфазная область становится шире, если жесткость макромолекул в концентрированной фазе возрастает, и бинодаль сдвигается к более высоким температурам с ростом $(1-f)/(1-f')$, критическая концентрация уменьшается при течении, что согласуется с экспериментом.

Теоретическому рассмотрению жидкостного расслаивания растворов полимеров в механическом поле посвящены также работы ^{143, 179–181}.

2. Кристаллическое разделение фаз

Одной из первых работ, посвященных рассмотрению кристаллизации полимеров при деформировании, является работа Флори,⁸⁹ который рассчитал зависимость между температурой плавления и степенью вытягивания редко сшитого полимера

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пл}}} \left[\left(\frac{6}{\pi m} \right)^{1/2} \lambda - \frac{\lambda^2}{2m} - \frac{1}{\lambda m} \right], \quad (4)$$

где $T_{\text{пл}}^0$ — равновесная температура плавления недеформированного полимера, $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления одного моля статистических сегментов, m — число статистических сегментов между узлами сшивки, λ — кратность вытяжки. Уравнение (4) при небольших λ дает завышенные значения $T_{\text{пл}}$, поскольку при его выводе предполагалось, что кристаллы растут лишь в направлении растяжения.

Кригбаум и Роу⁹⁰ предложили следующее соотношение между деформацией и температурой плавления:

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}^0} - \frac{1}{T_{\text{пл}}} = \left(\frac{R}{2\Delta H_{\text{пл}}} \right) m \left[\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3 \right].$$

Это уравнение позволяет получить значение равновесной температуры плавления и для недеформированных образцов, однако сами авторы работы⁹⁰ признают, что наилучшее соответствие с экспериментальными данными в широкой области значений λ дает уравнение (4).

Повышение температуры плавления при растяжении Флори⁸⁹ объясняет уменьшением энтропии полимера на величину, равную ориентационной энтропии $S_{\text{ор}}$. По этой же причине, согласно работам Йе с соавт.^{85, 86}, происходит увеличение скорости и температуры кристаллизации при течении. Предложены следующие соотношения:

1) для температуры плавления

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta S_{\text{пл}}} \quad (\text{в статике}), \quad T_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta S_{\text{пл}} - |\Delta S_{\text{ор}}|} \quad (\text{при сдвиге}),$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ — соответственно удельные энтальпия и энтропия плавления, $\Delta S_{\text{ор}}$ — изменение энтропии, обусловленное молекулярной ориентацией;

2) для скорости нуклеации N

$$\frac{N_{\gamma>0}}{N_{\gamma=0}} = \exp \left[-\frac{B}{RT} \left(\frac{1}{\Delta g} - \frac{1}{\Delta g + T|\Delta S_{\text{ор}}|} \right) \right],$$

где Δg — свободная энергия образования зародышей, B — постоянная величина.

Из уравнений следует, что при увеличении скорости сдвига и, следовательно $|\Delta S_{\text{ор}}|$, увеличивается скорость нуклеации и повышается температура плавления. Уменьшение энтропии полимера, вызванное ориентацией макромолекул при течении, было рассчитано¹²⁶ для системы полиэтилен–ксилон по уравнению

$$|\Delta S_{\text{ор}}| = \frac{\Delta S_{\text{пл}}}{1 + T_{\text{пл}}/\Delta T}.$$

Полученные значения $\Delta S_{\text{ор}}$ по порядку величины совпадают с данными, приведенными в работе¹²⁴ для системы поликапроамид–капролактан. Кривая концентрационной зависимости $\Delta S_{\text{ор}}$ имеет максимум, что свидетельствует об экстремальной зависимости коэффициента молекулярного растяжения от $\Delta S_{\text{ор}}$, связанного с $\Delta S_{\text{ор}}$ соотношением⁸⁴

$$\alpha = 1 + A|\Delta S_{\text{ор}}|,$$

где A — постоянная величина для данной системы. Действительно, в разбавленных растворах полимерные цепи изолированы и могут изменять свои конформации при течении, практически не взаимодействуя друг с другом, поэтому не следует ожидать существенного влияния механического поля на фазовое поведение системы. С увеличением концентрации полимера в растворах образуется флуктуационная сетка зацеплений, которая еще не затрудняет протекания ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико, что приводит к увеличению вязкости, и гидродинамическое поле существенно влияет на температуры фазового перехода. При дальнейшем повышении концентрации увеличивается частота сетки, а это препятствует протеканию ориентационных процессов. Последнее ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. О снижении молекулярной ориентации в расплаве полиэтилена в результате образования пространственной сетки говорится в работе⁹⁶. Чем больше скорость сдвига, тем при меньших концентрациях образуется флуктуационная сетка зацеплений. Поэтому максимум $\Delta S_{\text{ор}}$ сдвигается в область меньших концентраций полимера.

V. Заключение

В растворах полимеров механическое воздействие (деформации сдвига, растяжения) приводит к изменению конформаций макромолекул, их агрегированию и в итоге к фазовому распаду систем. В некоторых случаях, наоборот, гидродинамическое поле улучшает взаимную растворимость компонентов. Это проявляется в смещении пограничных кривых и во многом определяется разностью величин поверхностных энергий компонентов σ_{12} . При $\sigma_{12} > 10^{-2}$ Дж·м⁻² смешиваемость компонентов при течении ухудшается, а при $\sigma_{12} < 10^{-4}$ Дж·м⁻² — улучшается (табл. 3), так как при малых σ_{12} энергии механического поля достаточно для разрушения зародышей новых фаз.

Таблица 3. Величины σ_{12} и влияние деформации сдвига на взаимную растворимость компонентов.

Система	$\sigma_{12} \cdot 10^3$, Дж $\cdot$ м $^{-2}$ (293 К)	Растворимость в механическом поле
ПС–диоктилфталат	12.6	Ухудшается
ПС–декалин	15.3	»
ПС–циклогексан	20.2	»
ПММА–бутанол	30.5	»
ПЭО–вода	32.0 (363 К)	»
ДАЦ–ацетон–вода	0.3	Улучшается
ПС–этилцеллюлоза–бензол	10^{-2}	»
ПДМС–метилэтилкетон	0.2	»

Для систем с кристаллическим разделением фаз улучшения растворимости компонентов при течении не обнаружено. Механическое воздействие приводит только к повышению $T_{пл}$ полимера в расплаве и растворах. Повышение $T_{пл}$ обусловлено уменьшением энтропии системы вследствие разворачивания и ориентации макромолекул. При этом системы с кристаллическим разделением фаз более чувствительны к механическим воздействиям, чем системы с жидкостным расслаиванием. Влияние механического поля сказывается на кристаллизации уже низкомолекулярных веществ с молекулярными массами $\sim 10^2$ и увеличивается с ростом молекулярной массы растворенного вещества. В системах с жидкостным расслаиванием сдвиговое поле проявляется в изменении T_f растворов полимеров, молекулярная масса которых больше 10^5 .

Кривые зависимости ΔT от скорости (напряжения) сдвига имеют максимумы. Наличие максимумов не зависит от типа фазового разделения и связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разворачиванием макромолекул и их ориентацией при течении (что способствует фазовому разделению) и разрушением механическим полем при высоких скоростях сдвига зародышей новой фазы (что препятствует разделению фаз). На рис. 6 в качестве

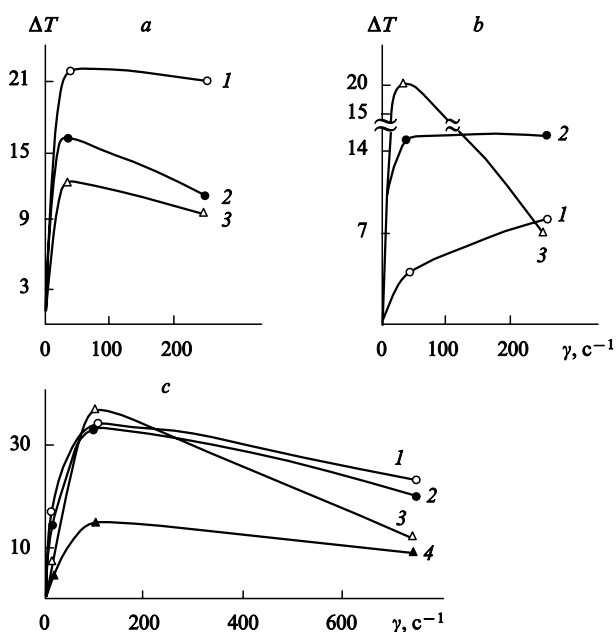


Рис. 6. Зависимости ΔT от γ для разных систем. *a* — ПЭГ ($\bar{M}_n = 800$)–ППГ ($\bar{M}_n = 3100$); СПЭГ, мас. %: 1 — 1.1, 2 — 3.51, 3 — 5.42; *b* — ПЭГ ($\bar{M}_n = 2.3 \cdot 10^5$)–ксилол; СПЭГ, мас. %: 1 — 10.0, 2 — 30.0, 3 — 40.0; *c* — ПС ($\bar{M}_n = 3.3 \cdot 10^6$)–ди-(2-этилгексил)фталат; СПС, г $\cdot$ дл $^{-1}$: 1 — 7.01, 2 — 4.60, 3 — 2.83, 4 — 1.00.

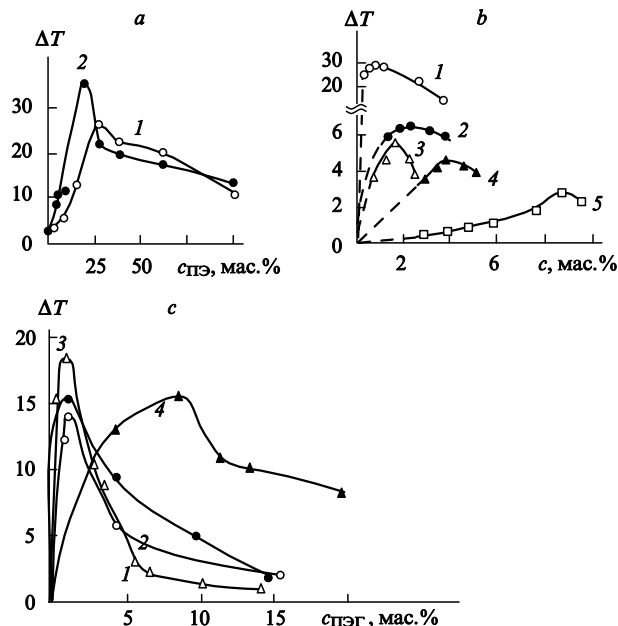


Рис. 7. Концентрационные зависимости ΔT для различных систем. *a*: ПЭГ ($\bar{M}_n = 2.3 \cdot 10^5$)–ксилол, $\gamma = 47$ (1) и 246 с^{-1} (2); *b*: 1 — ПЭО ($\bar{M}_n = 4.0 \cdot 10^4$)–вода, $\gamma = 9.5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; 2 — ПС ($\bar{M}_n = 3.3 \cdot 10^6$)–ди-(2-этилгексил)фталат, $\gamma = 246 \text{ с}^{-1}$; 3 — ПММА ($\bar{M}_n = 9.9 \cdot 10^4$)–бутанол, $\gamma = 3 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$; 4 — ПС ($\bar{M}_n = 3.3 \cdot 10^6$)–циклогексан, $\gamma = 2.1 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$; 5 — ацетатцеллюлоза ($\bar{M}_n = 6.9 \cdot 10^4$)–ацетон/вода (1.6/1.0), $\gamma = 170 \text{ с}^{-1}$; *c*: ПЭГ ($\bar{M}_n = 800$)–ППГ ($\bar{M}_n = 3100$), $\gamma = 248$ (1) и 47 (2) с^{-1} ; ПЭГ ($\bar{M}_n = 3.3 \cdot 10^4$)–глицерин/вода (80/20), $\gamma = 248 \text{ с}^{-1}$ (3); ПЭГ ($\bar{M}_n = 1.8 \cdot 10^3$)–глицерин/вода (90/10), $\gamma = 248 \text{ с}^{-1}$ (4).

примера приведены зависимости ΔT от γ для различных систем.

Воздействие гидродинамического поля на ΔT в зависимости от концентрации носит экстремальный характер (рис. 7). Максимальный эффект проявляется в области умеренно концентрированных растворов. Это справедливо при жидкостном и кристаллическом разделении фаз, а также при гелеобразовании, и связано с экстремальной концентрационной зависимостью нормальных напряжений, возникающих при течении.

Для ряда систем с жидкостным расслаиванием обнаружена инверсия влияния механического поля на взаимную растворимость компонентов в зависимости от концентрации, молекулярной массы полимера и скорости сдвига.

Эти данные позволяют предложить следующий механизм влияния сдвигового поля на фазовое разделение растворов полимеров. В разбавленных растворах полимерные цепи изолированы и могут изменять при течении свои конформации, практически не взаимодействуя друг с другом. При ухудшении термодинамического качества растворителя (вследствие изменения температуры) макромолекулы могут образовывать ассоциаты, но эти образования непрочны и легко разрушаются механическим полем, что приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов при течении, т.е. к смещению бинадали ($\Delta T < 0$ для систем с ВКТР). С увеличением концентрации полимера в растворах образуется флуктуационная сетка зацеплений, которая еще не затрудняет ориентационные процессы. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико, гидродинамическое поле существенно влияет на температуры фазового разделения, а $\Delta T > 0$. При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки препятствует протеканию ориентационных процессов. Это ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы,

следовательно, величина ΔT уменьшается. Увеличение молекулярной массы полимера благоприятствует образованию флуктуационной сетки, поэтому концентрация точки инверсии c_i и концентрация максимума ΔT уменьшаются с ростом этих параметров.

В обзоре не рассмотрены явления деструкции макромолекул, реализующиеся в растворах полимеров при очень высоких скоростях и напряжениях деформирования, так как они достаточно подробно проанализированы в работах [182–186].

Литература

- С.П.Папков. *Физико-химические основы переработки полимеров*. Химия, Москва, 1971. 363 с.
- С.П.Папков. *Студнеобразное состояние полимеров*. Химия, Москва, 1974. 256 с.
- С.П.Папков. *Равновесие фаз в системе полимер–растворитель*. Химия, Москва, 1981. 272 с.
- А.Е.Нестеров, Ю.С. Липатов. *Фазовое состояние растворов и смесей полимеров*. Наукова думка, Киев, 1987. 168 с.
- Г.М.Бартенев, С.Я.Френкель. *Физика полимеров*. Химия, Ленинград, 1990. 432 с.
- В.П.Будтов. *Физическая химия растворов полимеров*. Химия, С.-Петербург, 1992. 384 с.
- С.А.Вшивков. *Методы исследования фазового равновесия в растворах полимеров*. Изд-во Уральского ун-та, Свердловск, 1991. 100 с.
- S.Frenkel. *Pure Appl. Chem.*, **38**, 117 (1974)
- Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров*. (Под ред. А.Я.Малкина, С.П.Папкова). Химия, Москва, 1980. 280 с.
- А.Я.Малкин, С.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **38Б**, 362 (1996)
- А.А.Тагер, С.А.Вшивков, В.М.Андреева, Т.В. Секачева. *Высокомолекулярные соединения*, **16А**, 9 (1974)
- С.А.Вшивков. *Высокомолекулярные соединения*, **33А**, 2523 (1991)
- С.А.Вшивков. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 2601 (1986)
- С.А.Вшивков, И.И.Исакова. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 2488 (1986)
- С.А.Вшивков. *Высокомолекулярные соединения*, **33А**, 600 (1991)
- Н.Е.Дьяконова, Ю.В.Бресткин, С.А.Агранова, В.Г.Погребняк, С.В.Твердохлеб. *Высокомолекулярные соединения*, **31Б**, 844 (1989)
- A.J.McHugh, E.H.Forrest. *J. Macromol. Sci., Phys.*, **11**, 219 (1975)
- Ю.Я.Готлиб, А.В.Рыстов. *Высокомолекулярные соединения*, **27А**, 504 (1985)
- А.А.Даринский, И.М.Неелов. *Высокомолекулярные соединения*, **20А**, 2381 (1978)
- Ю.Я.Готлиб, Е.А.Карпов, Г.А.Медведев. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 1043 (1989)
- Ю.Я.Готлиб, Л.И.Клушин, Ю.Е.Светлов. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 1049 (1989)
- Ю.В.Бресткин, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения*, **37А**, 1319 (1995)
- Ю.Я.Готлиб, Л.И.Клушин. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 273 (1990)
- J.W.Dask, F.S.Henycy, Y.Rabin. *Phys. Chem. Hydrodyn.*, **6**, 555 (1985)
- R.G.Larson. *Macromolecules*, **22**, 3004 (1989)
- C.J.Farell, A.Keller, M.J.Miles, D.P.Pope. *Polymer*, **21**, 1292 (1980)
- M.J.Miles, A.Keller. *Polymer*, **21**, 1298 (1980)
- M.J.Menasveta, D.A.Hoagland. *Macromolecules*, **25**, 7060 (1992)
- G.S.Y.Yeh. *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 138 (1976)
- В.Н.Покровский, Т.В.Пышнограй. *Изв. АН СССР. МЖГ*, **4**, 88 (1990)
- Н.М.Дмитриев. *Вест. МГУ. Сер. I. Математика, механика*, **4**, 115 (1977)
- A.J.McHugh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 125 (1975)
- С.И.Кленин, С.Я.Любина, И.А.Барановская, Е.Н.Быкова, Б.П.Макагон, В.А.Молотков. *Высокомолекулярные соединения*, **32А**, 439 (1990)
- О.-К. Kim, L.-S. Choi. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **39**, 203 (1990)
- Т.В.Несын, В.Н.Манжай, В.П.Шибяев. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 1412 (1989)
- H.Jamaguchi. *Sci. Eng. Rev. Doshita Univ.*, **33**, 16 (1992)
- F.Boue, P.Zindner. *Europhys. Lett.*, **25**, 421 (1994)
- T.Hashimoto, T.Kume. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **61**, 1839 (1992)
- A.Link, J.Springer. *Macromolecules*, **26**, 464 (1993)
- E.Helfand, G.H.Fredrickson. In *The 33th IUPAC International Symposium on Macromolecules. (Abstracts of Reports)*. Montreal, 1990. P.437
- S.Wang. *J. Phys. Chem.*, **94**, 8381 (1990)
- J.Kalus, H.Hoffman. *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 818 (1989)
- В.И.Кленин. В кн. *Термодинамика систем с гибкоцепными молекулами*. Изд-во Саратовского ун-та. Саратов, 1995. 736 с.
- Н.К.Колниболотчук, В.И.Кленин, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения*, **12А**, 2257 (1970)
- N.K.Kolnibolotchuk, V.I.Klenin, S.Ya.Frenkel. *J. Polym. Sci. Symp.*, (44), 119 (1974)
- В.И.Кленин, Н.К.Колниболотчук, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения*, **15Б**, 389 (1973)
- С.А.Вшивков, А.А.Тагер, А.Д.Беньковский. *Высокомолекулярные соединения*, **20Б**, 389 (1978)
- С.А.Вшивков, А.А.Тагер. В кн. *Прикладная реология и течение дисперсных систем*. Изд-во УНЦ АН СССР, Свердловск, 1981. С.61
- J.Rietveld, A.J. McHugh. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **21**, 919 (1983)
- С.А.Вшивков, А.А.Тагер. В кн. *Физико-химическая гидродинамика*. Изд-во УрО АН СССР, Свердловск, 1985. С.51
- J.D.Hoffman. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **84**, 359 (1979)
- В.И.Кленин, Н.К.Колниболотчук, Н.А.Шкалова, Г.З.Аксельрод, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения*, **21Б**, 208 (1979)
- Н.К.Колниболотчук, В.И.Кленин, В.И.Курлянкина, В.А.Молотков, Н.А.Солонина, С.И.Кленин, Ю.Ф.Иванюта. *Высокомолекулярные соединения*, **28Б**, 51 (1968)
- J.Ferguson, K.Walters, C.Wolf. *Rheol. Acta*, **29**, 571 (1990)
- Y.Einaga, K.Osaki, M.Kurata. *Macromolecules*, **4**, 87 (1971)
- A.Peterlin, C.Quan, D.T.Turner. *J. Polym. Sci.*, **3**, 521 (1965)
- D.P.Popo, A.Keller. *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 633 (1974)
- H.Tjukkeraatmandja, R.Hosemann, J.Springer. *Colloid Polym. Sci.*, **258**, 1015 (1980)
- Sh.Natsusawa, G.Umeda. *Makromol. Chem.*, **180**, 2009 (1979)
- J.Eliassaf, A.Silberberg, A.Katchalsky. *Nature (London)*, **176**, 1119 (1955)
- В.П.Макогон, Е.Н.Быкова, М.А.Безрукова, С.И.Кленин, Ю.Ф.Иванюта, И.Л.Повх, А.И.Торяник. *Инж.-физ. журн.*, **49**, 378 (1985)
- A.Peterlin, D.T.Turner. *J. Polym. Sci.*, **3**, 517 (1965)
- Н.К.Колниболотчук. Дис. канд. хим. наук. Саратовский ун-т. Саратов, 1975
- С.Я.Френкель, В.Г.Баранов, Н.Г.Бельникевич, Ю.Н.Панов. *Высокомолекулярные соединения*, **6**, 1917 (1964)
- P.Munk, A.Peterlin. *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 65 (1970)
- F.Deveaubois, P.Gramain, J.Leray. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **16**, 3993 (1968)
- G. Ver Strate, W.Philippoff. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **12**, 267 (1974)
- B.A.Wolf. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1**, 231 (1980)
- C.Rangel-Nafaile, A.Metzner, K.F.Wissbrun. *Macromolecules*, **17**, 1187 (1984)
- X.Z.Wu. *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2408 (1991)
- С.А.Вшивков, Е.В.Русинова, И.В.Зарудко. *Высокомолекулярные соединения*, **39Б**, 1419 (1997)
- A.Zwijnenburg, A.J.Pennings. *Colloid Polym. Sci.*, **253**, 452 (1975)
- S.Peter, H.Fasbender. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **196**, 125 (1964)
- K.Yamaura, Y.Hoe, S.Matsuzawa, Y.Yo. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **243**, 7 (1971)
- S.Kitajima, H.Nakagawa, T.Kawai. *Kobunshi Ronbunshi*, **34**, 597 (1977)
- M.Joly. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **182**, 133 (1962)
- J.Steg, D.Katz. *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3177 (1965)
- A.J.Pennings, A.M.Kiel. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **205**, 160 (1965)
- F.C.Frank, A.Keller, M.R.Mackley. *Polymer*, **12**, 467 (1971)

80. Z.Laufer, H.L.Jalink, A.J.Staverman. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 3005 (1973)
81. С.А.Вшивков. *Высокомолекулярные соединения*, **30А**, 1104 (1988)
82. В.И.Кленин, Н.К.Коллиболотчук, Н.А.Солонина. *Высокомолекулярные соединения*, **33Б**, 201 (1993)
83. A.J.Malkin, S.G.Kulichihin, A.E.Chalykh. *Polymer*, **22**, 1373 (1981)
84. G.S.Y.Yeh, K.Z.Hong. *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 395 (1979)
85. G.S.Y.Yeh, K.Z.Hong, D.L.Krueger. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **19**, 298 (1978)
86. G.S.Y.Yeh. *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 863 (1980)
87. J.Gough. *Proc. Lit. Philos. Soc. Manchester*, **1**, 288 (1805)
88. J.R.Katz. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 77 (1936)
89. P.J.Flory. *J. Chem. Phys.*, **15**, 397 (1947)
90. W.R.Krigbaum, R.J.Roe. *J. Polym. Sci.*, **24**, 4391 (1964)
91. Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин. *Докл. АН СССР*, **179**, 1366 (1968)
92. T.W.Haas, B.Maxwell. *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 255 (1969)
93. J.H.Southern, R.S.Porter. *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305 (1970)
94. A.K.Fritzsche, F.P.Price. *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 401 (1974)
95. В.Г.Баранов. *Хим. волокна*, **3**, 14 (1977)
96. J.D.Hoffman. *Polymer*, **20**, 1071 (1979)
97. P.H.Lindenmeyer. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **19**, 301 (1978)
98. Е.В.Русинова, С.А.Вшивков. *Высокомолекулярные соединения*, **39А**, 1602 (1997)
99. R.S.Stein. *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 152 (1976)
100. M.K.Parpart, A.Misra, R.S.Stein. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **19**, 324 (1978)
101. A.Misra, R.S.Stein. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **17**, 235 (1979)
102. G.Waller, S.Lawrance. *Am. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **14**, 311 (1978)
103. A.J.McHugh. In *Integration of Fundamental Polymer Science Technology 2. (Proceedings of International Meeting)*. Limburg, 1988. P.371
104. T.Takahashi, H.Jamamoto, K.Juone. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **17**, 115 (1979)
105. R.B.Williamson, W.F.Busse. *J. Appl. Phys.*, **38**, 4187 (1967)
106. O.Takanashi, T.Katsufumi, K.Kiyohito. *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn*, 1990. P.145; *РЖХим.*, 23 С 75 (1991)
107. C.P.Desper, J.H.Southern. *J. Appl. Phys.*, **41**, 4284 (1970)
108. A.J.Pennings. *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 389 (1967)
109. A.Keller, D.Blundell. *J. Polym. Sci. B*, **4**, 481 (1966)
110. A.J.McHugh, P.Vangha. *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 443 (1978)
111. T.Kawai, H.Maeda, E.Katsio. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **229**, 168 (1969)
112. M.R.Macley, A.Keller. *Philos. Trans. R. Soc. London A, Phys. Sci. Eng.*, **278**, 29 (1975)
113. M.H.Theil. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1097 (1975)
114. C.H.Sherwood, R.S.Stein, F.P.Price. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **63**, 77 (1978)
115. A.J.Pennings, M.F.G.Pijpers. *Macromolecules*, **3**, 261 (1970)
116. A.J.Pennings, J.M.A. Van der Mark, H.C.Booij. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **236**, 99 (1970)
117. S.Matsuzawa, K.Yamaura, H.Yanagisawa. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **250**, 20 (1972)
118. Г.В.Виноградов, А.Я.Малкин, Е.К.Борисенкова. *Докл. АН СССР*, **179**, 1366 (1968)
119. S.A.Jabarin. *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1341 (1992)
120. A.J.McHugh, R.K.Guy. *Colloid Polym. Sci.*, **271**, 629 (1993)
121. K.Kobayashi, T.Nagasawa. *J. Macromol. Sci. Phys.*, **6**, 331 (1970)
122. A.K.Fritzsche, F.P.Price, R.D.Ulrich. *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 182 (1976)
123. А.Я.Малкин, С.Г.Куличихин. *Высокомолекулярные соединения*, **19Б**, 701 (1977)
124. А.Я.Малкин, С.Г.Куличихин. *Коллоидн. журн.*, **41**, 141 (1979)
125. С.А.Вшивков, А.П.Сафронов. *Высокомолекулярные соединения*, **28А**, 2516 (1986)
126. С.А.Вшивков. Дис. д-ра. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1993
127. E.Vrahopoulou-Gilbert, A.J.McHugh. *Macromolecules*, **17**, 2656 (1984)
128. P.A.Winsor. *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 376 (1948)
129. A.Silberberg, W.Kuhn. *Nature (London)*, **170**, 450 (1952)
130. A.Silberberg, W.Kuhn. *J. Polym. Sci.*, **13**, 21 (1954)
131. F.Burkhardt, H.Majer, W.Kuhn. *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1192 (1960)
132. В.Н.Кулезнев, Л.Б.Кандырин. *Коллоидн. журн.*, **31**, 245 (1969)
133. В.Н.Кулезнев, Л.Б.Кандырин, Л.С.Крохина, Е.Ф.Буканова. *Коллоидн. журн.*, **33**, 539 (1971)
134. В.В.Сучков, А.И.Попелло. В кн. *Тез. докл. Всесоюз. симп. по реологии*. Одесса, 1990. С.193
135. T.Takebe, R.Sawaoka, T.Hashimoto. *J. Chem. Phys.*, **91**, 4369 (1989)
136. A.I.Nakatani, H.Kim, Y.Takahashi, C.C.Han. *Polym. Commun.*, **30**, 143 (1989)
137. W.Kuhn, H.Majer, F.Burkhardt. *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1208 (1960)
138. K.Fujioka, T.Takebe, T.Hashimoto. *J. Chem. Phys.*, **98**, 717 (1993)
139. F.Schultz-Grunow. *Rheol. Acta*, **1**, 289 (1958)
140. A.Link, M.Lisenis, B.Protzl, J.Springer. *Makromol. Chem. Makromol. Symp.*, **61**, 358 (1992)
141. Б.П.Макогон, Т.А.Бондаренко, С.И.Кленин. *Высокомолекулярные соединения*, **29Б**, 820 (1987)
142. А.Я.Малкин, С.Г.Куличихин, Г.К.Шамбилова. *Высокомолекулярные соединения*, **33Б**, 228 (1991)
143. P.J.Barham, A.Keller. *Macromolecules*, **23**, 303 (1990)
144. Г.К.Шамбилова. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ, Москва, 1992
145. С.А.Вшивков, Е.В.Русинова, В.Н.Дубчак, Г.Б.Зарубин. *Высокомолекулярные соединения*, **38А**, 844 (1996)
146. С.А.Вшивков, А.А.Тагер. *Высокомолекулярные соединения*, **22Б**, 110 (1980)
147. C.Cuniberty, U.Bianchi. *Polymer*, **15**, 346 (1974)
148. B.A.Wolf. *Macromolecules*, **17**, 615 (1984)
149. B.A.Wolf. *Pure Appl. Chem.*, **57**, 323 (1985)
150. H.Kramer-Lucas, H.Schenck, B.A.Wolf. *Makromol. Chem.*, **189**, 1613 (1988)
151. J.R.Schmidt, B.A.Wolf. *Colloid Polym. Sci.*, **257**, 1188 (1979)
152. B.A.Wolf, R.Jend. *Macromolecules*, **12**, 732 (1979)
153. B.A.Wolf, H.Kramer-Lucas. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **18**, 789 (1980)
154. B.A.Wolf, R.Horst. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **32**, 511 (1991)
155. С.А.Вшивков, Е.В.Русинова. *Высокомолекулярные соединения*, **36А**, 98 (1994)
156. S.A.Vshivkov, E.V.Rusinova. In *Proceedings of the 3th International Symposium on Supercritical Fluids. Vol. 3*. Strasbourg, 1994. P.353
157. В.Н.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я.Френкель. *Структура макромолекул в растворах*. Наука, Москва, 1964. 720 с.
158. P.J.Barham, A.Keller. *Colloid Polym. Sci.*, **267**, 494 (1989)
159. O.E.Ohrn. *J. Polym. Sci.*, **19**, 199 (1956)
160. H.Batzer. *Makromol. Chem.*, **12**, 145 (1954)
161. A.S.Lodge. *Polymer*, **2**, 195 (1961)
162. S.Peter, W.Noetzel. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **183**, 97 (1962)
163. J.J.Maglia, R.G.Larson. *J. Non Newtonian Fluid Mech.*, **30**, 1 (1988)
164. A.Peterlin, D.T.Turner, W.Philippoff. *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **204**, 21 (1965)
165. Y.Cohen, A.B.Metzner. *Macromolecules*, **15**, 1425 (1982)
166. T.Ohnishi. *J. Polym. Sci.*, **62**, 542 (1962)
167. T.Matsuo, A.Pavan, A.Peterlin, D.T.Turner. *J. Colloid. Interface Sci.*, **24**, 241 (1967)
168. Е.В.Русинова. Дис. канд. хим. наук. ИВС РАН. С.-Петербург, 1993
169. С.А.Вшивков, М.И.Балашова. *Высокомолекулярные соединения*, **30Б**, 689 (1988)
170. С.А.Вшивков, Л.А.Пастухова, Р.В.Титов. *Высокомолекулярные соединения*, **31А**, 1408 (1989)
171. K.Ono, K.Murakami. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **15**, 507 (1977)
172. Б.Вундерлих. *Физика макромолекул. Т.2*. Мир, Москва, 1979. 574 с.
173. Е.Е.Тараканова, А.В.Рябов, Д.Н.Емельянов. *Коллоидн. журн.*, **31**, 786 (1969)
174. S.Chakrabarti, D.Guillot, F.Rondelez. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **27**, 247 (1986)
175. E.A. Di Marzio, C.M.Guttman. *Macromolecules*, **3**, 131 (1970)
176. G.Marucci, G.Sarti. *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 1053 (1973)
177. Г.К.Ельяшевич, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения*, **21Б**, 920 (1979)
178. P.J.Flory. *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Sci.*, **234**, 60 (1956)
179. V.G.Mavrantzas, A.N.Beris. *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **33**, 615 (1992)
180. A.Onuki. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **59**, 3423 (1990)

181. S.M.Bhattacharjee, G.H.Fredrickson, E.Helgand. *J. Chem. Phys.*, **90**, 3305 (1989)
182. Ю.В.Бресткин, С.Я.Френкель, Е.В.Чубарова, Б.Г.Беленький, С.А.Агранова, В.В.Нестеров, Л.З.Виленчик, А.А.Холмунинов. *Высокомол. соединения*, **31Б**, 506 (1989)
183. Е.В.Чубарова, Н.Н.Сударова, В.В.Нестеров. *Высокомол. соединения*, **34А**, 151 (1992)
184. R.G.Ting, R.C.Little. *Nat. Phys. Sci.*, **241**, 42 (1978)
185. O.K.Kim, R.C.Little, R.W.Patterson. *Nature (London)*, **250**, 408 (1974)
186. Н.Г.Васецкая, В.А.Иоселевич, В.Н.Пилипенко. *Некоторые вопросы механики сплошной среды*. Химия, Москва, 1978. 255 с.

PHASE TRANSITIONS IN POLYMER SOLUTIONS INDUCED BY MECHANICAL FIELD

S.A.Vshivkov, **S.G.Kulichikhin**, E.V.Rusinova

Ural State University

51, Prosp. Lenina, 620083 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343)255-7401

Joint Stock Company G.S.Petrov Research Institute of Plastics

35, Petrovskii proezd, 111024 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)361-6421

The review summarises and analyses the results of studies into the phase transitions in polymer solutions by mechanical field reported over recent years. Systems with liquid and crystallic phase separation as well as gel-forming systems are considered. Processes of dynamic structure formation preceding phase transitions in shearing and longitudinal field are described. The effect of polymer molecular mass, chain flexibility and concentration, shear stress (rate) and surface energies of components on the phase separation of polymers in mechanical field is considered. The theoretical concepts of phase transitions in polymer solutions under mechanical stress are analysed.

Bibliography — 186 references.

Received 29th November 1997