

Влияние сильных межмолекулярных и химических взаимодействий на совместимость полимеров

А.А.Аскадский

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085*

Обобщены данные по совместимости полимеров и свойствам получаемых смесей. Основное внимание обращено на возникновение сильных межмолекулярных взаимодействий (диполь-дипольное взаимодействие и водородное связывание) между компонентами смеси, а также на химическое взаимодействие между ними. Подробно описан критерий, позволяющий прогнозировать совместимость полимеров. Рассмотрены различные случаи совместимости и проанализированы зависимости температуры стеклования от состава смесей. Проведена обработка литературных данных по влиянию сильных межмолекулярных взаимодействий между компонентами смеси на температуру стеклования. Описано получение интерполимеров, в одной макромолекуле которых объединены несовместимые полимеры, что приводит к так называемой вынужденной совместимости.

Библиография — 80 ссылок.

Оглавление

I. Введение	349
II. Критерии совместимости полимеров	350
III. Влияние сильного межмолекулярного взаимодействия на совместимость полимеров	353
IV. Влияние водородного связывания и сильных диполь-дипольных взаимодействий на температуру стеклования смесей полимеров	356
V. Образование химических связей между компонентами смеси полимеров	360
VI. Заключение	363

I. Введение

В последнее время при изучении смесей полимеров большое внимание уделяется влиянию на совместимость компонентов сильных межмолекулярных и химических взаимодействий между ними.

Исследование совместимости полимеров важно как с научной, так и с практической точки зрения.^{1–3} В одной из концепций, развитых для анализа совместимости полимеров, предлагается использовать параметр растворимости (плотности энергии когезии). Уравнение для оценки взаимодействия полимер–полимер (χ) включает параметры растворимости каждого полимера

$$\chi = \frac{V}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (1)$$

где V — мольный объем каучукоподобной фазы в расчете на повторяющееся звено полимера; δ_1 и δ_2 — параметры растворимости для полимеров 1 и 2, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура.

Согласно этой концепции совместимость полимеров имеет место, когда параметр взаимодействия является поло-

жительным и близким к нулю. Ограничения данного подхода проанализированы в статье⁴. Одно из ограничений связано с тем, что параметр растворимости должен рассчитываться и измеряться с большой точностью. Для полимеров это невозможно, поскольку данный параметр оценивают косвенными методами (определение характеристической вязкости растворов полимера в ряде растворителей с последующим построением зависимости характеристической вязкости от параметра растворимости того растворителя, в котором проведены измерения; построение зависимости степени набухания от параметра растворимости того растворителя, в котором осуществляется набухание, и др.). Критическое значение параметра χ — верхний предел растворимости — определяется из соотношения⁵

$$\chi_c = \frac{1}{2(N_1^{-1/2} + N_2^{-1/2})^2},$$

где N_1 и N_2 — степени полимеризации компонентов 1 и 2 соответственно. Расчеты или экспериментальные определения параметров растворимости должны быть выполнены с точностью до 0.1 (Дж·см⁻³)^{1/2}.

Детально концепция совместимости полимеров с использованием параметра растворимости развита в работе⁴. Авторы этой статьи рассматривают индивидуальные вклады компонентов в параметр растворимости, а также используют параметр совместимости (введенный ранее в работе⁶), представляющий собой разность плотностей энергий когезии компонентов.

Рассмотрим другие подходы к прогнозированию совместимости полимеров и свойств получаемых смесей.

А.А.Аскадский. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН.
Телефон: (095)135–9398, e-mail: andrey@ineos.ac.ru
Область научных интересов: механические релаксационные свойства теплостойких полимеров, синтез и исследование проводящих полимеров, изучение структуры и свойств частых полимерных сеток.

Согласно данным работ^{7–11}, растворение полимеров происходит, если выполняется неравенство

$$\mu < 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}). \quad (2)$$

Здесь $\mu = \delta_p^2/\delta_s^2$, где δ_p — параметр растворимости полимера, δ_s — параметр растворимости растворителя; величину Φ находят из соотношения

$$\Phi = \frac{4(V_s V_p)^{1/3}}{(V_s^{1/3} + V_p^{1/3})^2}, \quad (3)$$

где V_p и V_s — молярные объемы полимера и растворителя соответственно; a рассчитывают по формуле

$$a = \frac{\gamma_{sp}}{\gamma_s}, \quad (4)$$

где γ_{sp} — межфазное натяжение, γ_s — поверхностное натяжение растворителя. Правую часть критерия (2) представляют в

виде $2\rho\beta$, где $\rho = 1.374/2$, $\beta = \Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a})$.

Межфазное натяжение определяется следующим образом:

$$\gamma_{sp} = \gamma_s + \gamma_p - 2\Phi(\gamma_s \gamma_p)^{1/2}, \quad (5)$$

где γ_p — поверхностная энергия полимера.

Попытка применения критерия растворимости полимеров в органических растворителях — соотношения (2) — к анализу совместимости полимеров предпринята в работе¹¹. Рассмотрим этот критерий подробнее.

II. Критерии совместимости полимеров

Если полимер 1 вводится в малых количествах в полимер 2, то полимер 1 рассматривается как «полимер», а полимер 2 — как «растворитель». При использовании критерия (2) возможны следующие варианты.

1. Полимеры 1 и 2 несовместимы. Полимер 1 вводится в небольших количествах в полимер 2 и, наоборот, полимер 2 вводится в небольших количествах в полимер 1. Тогда критерий совместимости имеет вид

$$\mu_1 = \frac{\delta_{p1}^2}{\delta_{p2}^2} > 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a_1}) = 2\rho\beta_1, \quad (6)$$

$$\mu_2 = \frac{\delta_{p2}^2}{\delta_{p1}^2} > 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a_2}) = 2\rho\beta_2, \quad (7)$$

где δ_{p1} и δ_{p2} — параметры растворимости полимеров 1 и 2 соответственно;

$$\Phi = \frac{4(V_{p1} V_{p2})^{1/3}}{(V_{p1}^{1/3} + V_{p2}^{1/3})^2}, \quad (8)$$

где V_{p1} и V_{p2} — молярные объемы повторяющихся звеньев полимеров 1 и 2 соответственно;

$$a_1 = \frac{\gamma_{p1,p2}}{\gamma_{p2}}, \quad (9)$$

$$a_2 = \frac{\gamma_{p1,p2}}{\gamma_{p1}}, \quad (10)$$

$$\gamma_{p1,p2} = \gamma_{p1} + \gamma_{p2} - 2\Phi(\gamma_{p1} \gamma_{p2})^{1/2}, \quad (11)$$

где $\gamma_{p1,p2}$ — межфазное натяжение на границе полимер 1–полимер 2, γ_{p1} и γ_{p2} — поверхностные энергии полимеров 1 и 2 соответственно.

Поскольку левые части критериев (6) и (7) больше их правых частей, полимеры 1 и 2 являются абсолютно несовместимыми.

2. При введении небольших количеств полимера 1 в полимер 2 критерий (2) показывает, что «растворимость» первого полимера во втором имеет место, т.е.

$$\mu_1 = \frac{\delta_{p1}^2}{\delta_{p2}^2} < 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a_1}) = 2\rho\beta_1. \quad (12)$$

Однако при введении полимера 2 в полимер 1, согласно расчету с помощью критерия (2) оказывается, что «растворимость» второго полимера в первом не должно быть, т.е. выполняется неравенство (7).

Обычно о совместимости двух полимеров судят по температуре стеклования смеси. Для абсолютно совместимых полимеров характерна одна температура стеклования смеси, которая лежит в интервале между температурами стеклования исходных компонентов. Для смесей абсолютно несовместимых полимеров наблюдаются две температуры стеклования, соответствующие температурам стеклования исходных компонентов. При частичной совместимости, когда в каждой микрофазе присутствуют оба компонента в разных количествах, проявляются также две температуры стеклования, но по сравнению с температурами стеклования исходных компонентов они смещены «навстречу друг другу».

Зависимость температуры стеклования от состава для случая, когда полимер 1 растворяется в полимере 2, а полимер 2 не растворяется в полимере 1, представлена на рис. 1. Видно, что вначале при добавлении полимера 2 в полимер 1 температура стеклования смеси изменяется слабо (кривая 1). Объяснение такого хода кривой будет дано ниже на примере конкретной системы. Отметим, что в данном случае проявляется одна температура стеклования для каждой смеси, что свидетельствует о совместимости компонентов. Такой характер поведения смеси может быть связан с микрофазовым расслоением, которое характерно даже для однородных систем.¹²

3. Имеет место абсолютная совместимость полимеров, т.е. полимер 1 растворяется в полимере 2, который растворяется в полимере 1, при этом получаемая смесь совершенно однородна, микрофазовое расслоение полностью отсутствует, а зависимости свойств от состава аналогичны таковым для статистических сополимеров. Критерии совместимости приобретают вид:

$$\mu_1 = \frac{\delta_{p1}^2}{\delta_{p2}^2} < 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a_1}) = 2\rho\beta_1, \quad (13)$$

$$\mu_2 = \frac{\delta_{p2}^2}{\delta_{p1}^2} < 1.374\Phi(\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a_2}) = 2\rho\beta_2. \quad (14)$$

Для такой смеси проявляется одна температура стеклования. Типичная зависимость T_g от состава смеси представлена на рис. 1 (кривая 2).

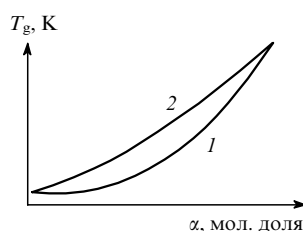


Рис. 1. Зависимости температуры стеклования от состава для системы, подчиняющейся критериям (7) и (12) (1) и для смеси двух абсолютно совместимых полимеров (2).

Эта зависимость описывается соотношением¹⁰

$$T_g^0 = \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] \cdot \left[\alpha_1 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{g1}} + \alpha_2 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{g2}} + 2\alpha_1(1 - \alpha_1) \cdot 0.03 \right]^{-1}, \quad (15)$$

где α_1 и α_2 — молярные доли полимеров 1 и 2 соответственно,

$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ — ван-дер-ваальсовы объемы повто-

ряющихся звеньев полимеров 1 и 2, T_{g1} и T_{g2} — их температуры стеклования (расчетные или экспериментальные).

Рассмотрим на конкретных примерах поведение ряда хорошо изученных полимерных смесей. Первая из них — смесь полистирола (ПС) (полимер 1) и поливинилметилового эфира (ПВМЭ) (полимер 2).

Характеристики этой смеси различных составов детально изучены в работах^{13–19}. На зависимости температуры стеклования от состава (рис. 2, кривая 2) хорошо видно, что при увеличении содержания ПС от 0 до 0.4 значение T_g изменяется очень мало и практически не зависит от состава смеси. Данная зависимость не описывается уравнением (15), пригодным для статистических сополимеров и гомогенных смесей полимеров.

Проанализируем в деталях совместимость ПС и ПВМЭ с помощью критерия (2). Сначала предположим, что ПС является растворителем для ПВМЭ. Исходные характеристики (параметры растворимости (δ), поверхностные энергии (γ), молярные объемы (V_m), энергии когезии ($\sum_i \Delta E_i^*$), ван-дер-ваальсовы объемы ($\sum_i \Delta V_i$), температуры стеклования (T_g)), необходимые для использования критерия (2), приведены в табл. 1. Подставив значения характеристик в критерий (14), для данного случая получим

$$\mu_2 = 0.684 < 1.218 = 2\rho\beta_2.$$

Левая часть критерия меньше правой, следовательно ПВМЭ хорошо растворяется в ПС.

Теперь предположим, что ПВМЭ является растворителем для ПС. Используем критерий совместимости (6) и данные табл. 1

$$\mu_1 = 1.462 > 1.175 = 2\rho\beta_1.$$

Левая часть критерия получилась больше правой, значит ПВМЭ не растворяет ПС. Поэтому, когда ПС вводят в ПВМЭ, следует ожидать появления микрофазового расслоения, при этом для смеси может проявиться одна температура стеклования. Это обусловлено тем, что часть ПВМЭ будет

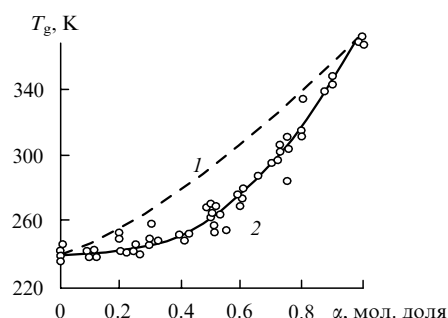


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования смеси ПС–ПВМЭ от содержания ПС.

1 — расчет по уравнению (15), 2 — расчет по уравнениям (22) и (23).

Таблица 1. Значения δ (Дж·см⁻³)^{1/2}, γ (мДж·м⁻²), V_m (см³·моль⁻¹), $\sum_i \Delta E_i^*$ (Дж·моль⁻¹), $\sum_i \Delta V_i$ (Å³) и T_g (K) для ПС, ПВМЭ и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО).

Полимер	δ	γ	V_m	$\sum_i \Delta E_i^*$	$\sum_i \Delta V_i$	T_g
ПС	18.6	41.6	97.1	22988	109.8	373
ПВМЭ	15.4	33.4	60.7	8696	60.7	245
ПФО	18.2	44.4	103.8	23587	117.4	—

совмещаться с ПС. В результате могут образоваться две микрофазы, одна из которых содержит ПВМЭ, а вторая — смесь ПВМЭ с ПС. При увеличении концентрации ПВМЭ во второй микрофазе ее совместимость с ПВМЭ будет улучшаться, и при определенной концентрации ПВМЭ вторая микрофаза будет полностью совместима с ПВМЭ. Оценим такую критическую концентрацию ПВМЭ. Соотношение для расчета параметра растворимости данной смеси полимеров, которое вытекает из общего соотношения, приведенного в монографии¹⁰, имеет вид

$$\delta^2 = \frac{\alpha \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2 + 1(1 - \alpha) \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1}{N_A \left[\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + (1 - \alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \right]}, \quad (16)$$

где α — мольная доля ПВМЭ в смеси, $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2$ — мольные энергии когезии для ПС и ПВМЭ соответственно; N_A — число Авогадро; $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$ и $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$ — ван-дер-ваальсовы объемы повторяющихся звеньев ПС и ПВМЭ соответственно.

Подставив в соотношение (16) характеристики полимеров (см. табл. 1), получим

$$\delta^2 = \frac{22988 - 14292\alpha}{66.13 - 29.57\alpha} 4.18 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}. \quad (17)$$

В работе¹⁰ предложено оценивать поверхностную энергию смеси на основе уравнения

$$\gamma = [\alpha C_1 + (1 - \alpha) C_2] \left\{ \alpha \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_2 + (1 - \alpha) \left(\sum_i \Delta E_i^* \right)_1 \right\} \left\{ \left[\alpha \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + (1 - \alpha) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \right]^{2/3} [\alpha m_2 + (1 - \alpha) m_1]^{1/3} \right\}^{-1}, \quad (18)$$

где C_1 и C_2 — коэффициенты для ПВМЭ (неполярный полимер) и ПС соответственно; m_1 и m_2 — числа атомов в повторяющихся звеньях ПС и ПВМЭ соответственно.

После подстановки значений характеристик (см. табл. 1) в соотношение (18), имеем

$$\gamma = (0.0231\alpha + 0.1046) \frac{22988 - 14292\alpha}{(109.8 - 49.1\alpha)^{2/3} (16 - 6\alpha)^{1/3}}. \quad (19)$$

Для дальнейшего анализа необходимо оценить молярный объем смеси

$$V = \alpha \cdot 53.68 + (1 - \alpha) \cdot 97.08. \quad (20)$$

Для расчета левой и правой частей критерия (2) воспользуемся выражениями (17), (19) и (20). При этом будем рассматривать двухкомпонентную смесь, один из компонен-

тов которой ПВМЭ, а второй представляет собой смесь (микрофазу) ПВМЭ–ПС с разной молярной долей ПВМЭ (α). Результаты расчета представлены на рис. 3 в виде двух зависимостей обеих частей критерия (2) от α . Точка пересечения зависимостей соответствует содержанию ПВМЭ в микрофазе, при котором наступит совместимость ПВМЭ с этой микрофазой. Критическая концентрация $\alpha_{cr} = 0.62$. Ван-дер-ваальсов объем смеси с критической концентрацией ПВМЭ равен

$$\left(\sum_i \Delta V_i\right)_{cr} = 60.7 \cdot 0.62 + 109.8 \cdot 0.38 = 79.36 \text{ Å}^3.$$

Теперь можно рассчитать температуру стеклования смеси с $\alpha_{cr} = 0.62$. Для этого воспользуемся уравнением¹⁰

$$T_g = \left\{ \alpha_{cr} \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \right] + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \right\} \cdot \left\{ \alpha_{cr} \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 / T_{g2} - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 / T_{g1} \right] + \right. \quad (21)$$

$$\left. + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 / T_{g1} + 2\alpha_{cr}(1 - \alpha_{cr}) \cdot 0.03 \right\}^{-1}.$$

Если в соотношение (21) подставить параметры для компонентов системы (см. табл. 1), то получим, что $T_{gcr} = 284 \text{ К}$. Чтобы найти зависимость T_g от состава смеси, образованной ПВМЭ и критической смесью, т.е. такой, которая состоит из ПС и ПВМЭ с $\alpha_{cr} = 0.62$, воспользуемся уравнением (21). В итоге получим

$$T_g = \left\{ \alpha \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{cr} \right] + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{cr} \right\} \cdot \left\{ \alpha_{cr} \left[\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 / T_{g2} - \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{cr} / T_{gcr} \right] + \right. \quad (22)$$

$$\left. + \left(\sum_i \Delta V_i \right)_{cr} / T_{gcr} + 2\alpha_{cr}(1 - \alpha_{cr}) \cdot 0.03 \right\}^{-1},$$

где α — молярная доля ПВМЭ.

Соотношение (22) справедливо только в интервале $0.62 < \alpha < 1$. Зависимость, построенная по уравнению (22), представлена на рис. 2 (кривая 2). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на эту зависимость.

Для описания зависимости T_g от состава смеси ПВМЭ–ПС для интервала $0 < \alpha < 0.62$ прежде всего необходимо найти ван-дер-ваальсов объем смеси с $T_g = 284 \text{ К}$. Формула для определения этого объема имеет вид

$$\sum_i \Delta V_i = 0.62 \left(\sum_i V_i \right)_2 + 0.38 \left[0.62 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 + \right. \\ \left. + 0.38 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \right].$$

Подставив необходимые значения (см. табл. 1) в это уравнение, получим

$$\sum_i \Delta V_i = 67.8 \text{ Å}^3.$$

Зависимость T_g от состава смеси, один из компонентов которой представляет собой ПС, а второй — микрофазу с $T_g = 248 \text{ К}$, следующая:

$$T_g = \left[\alpha' (109.8 - 67.8) + 67.8 \right] \cdot$$

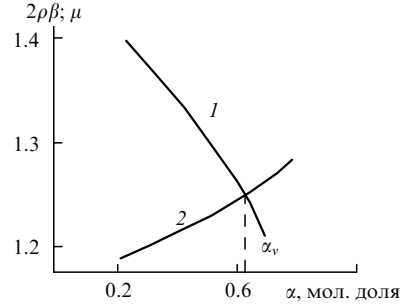


Рис. 3. Зависимость μ и β от содержания ПВМЭ внутри микрофазы.

$$\cdot \left[\alpha' \left(\frac{109.8}{373} - \frac{67.8}{284} \right) + \frac{67.8}{284} + 2\alpha'(1 - \alpha') \cdot 0.03 \right]^{-1}, \quad (23)$$

где α' — условная молярная доля ПС (от 1 до 0.38). Реальная молярная доля ПС в смеси находится из уравнения

$$(1 - \alpha) = 0.38 + \alpha' \cdot 0.62,$$

где α — молярная доля ПВМЭ, а $(1 - \alpha)$ — молярная доля ПС в общей смеси.

Подставив правую часть равенства

$$\alpha' = \frac{(1 - \alpha) - 0.38}{0.62}$$

в соотношение (23), найдем зависимости T_g от состава смеси при высоком содержании ПС, т.е. в интервале $0 < \alpha < 0.62$ (см. рис. 2).

Таким образом, критерий растворимости (2) можно использовать для описания зависимости температуры стеклования смеси полимеров, в которой один из компонентов хорошо растворяет второй, но второй компонент плохо растворяет первый.

На примере хорошо изученной^{20–24} смеси ПС–ПФО рассмотрим более простой случай, когда два полимера абсолютно совместимы друг с другом. Предположим, что ПС — растворитель для ПФО. Используя критерий растворимости (2) и значения физических характеристик компонентов смеси (см. табл. 1), найдем: $\mu_2 = \delta_2^2 / \delta_1^2 = 0.959$; $\Phi = 1.0$; $\gamma_{1,2} = 0.0456$; $a = 0.001096$; $2\rho\beta_2 = 1.328$ (δ_1 и δ_2 — параметры растворимости ПС и ПФО соответственно). Поскольку $\mu_2 < 2\rho\beta_2$, то, согласно критерию (2), ПС — хороший растворитель для ПФО.

Теперь примем, что ПФО — растворитель для ПС, тогда $\mu_1 = \delta_1^2 / \delta_2^2 = 1.043$; $\Phi = 1.0$; $\gamma_{1,2} = 0.0456$; $a = 0.00103$; $2\rho\beta_1 = 1.33$. В этом случае левая часть критерия (2) меньше правой части, т.е. совместимость также должна иметь место. Эксперименты подтверждают абсолютную совместимость данной пары полимеров, поэтому зависимость темпера-

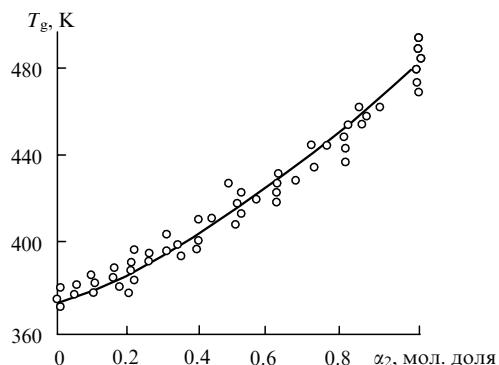


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования смеси ПС–ПФО от содержания второго компонента.

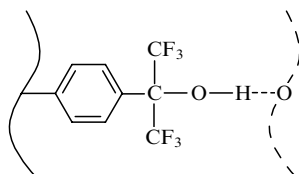
туры стеклования от состава смеси ПС–ПФО такая же, что и для статистических сополимеров (т.е. соотношение (21)). Эта зависимость представлена на рис. 4. Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетную кривую.

Следует отметить, что рассматриваемый подход к прогнозированию совместимости полимеров обладает преимуществом, заключающимся в том, что не требуется введения подгоночных параметров. Иными словами, для такого анализа нужно знать только химическое строение компонентов, на основании которого рассчитываются необходимые физические характеристики полимеров.

III. Влияние сильного межмолекулярного взаимодействия на совместимость полимеров

При смещении двух и более полимеров между их цепями может возникнуть дополнительное сильное межмолекулярное взаимодействие, которое не проявляется между макромолекулами каждого из полимеров, взятых в отдельности. Это могут быть водородные связи или сильные диполь-дипольные взаимодействия.

В публикациях, посвященных анализу совместимости полимеров и свойствам получаемых смесей, основное внимание уделяется главным образом именно этим специфическим взаимодействиям. Пример такого взаимодействия иллюстрирует следующая схема:



К системам, в которых имеет место это интересное явление, относятся смеси сополимера стирола (Ст) с 2-(4-винилфенил)гексафтор-2-олом (ВФГФ) с такими полимерами, как поликарбонат на основе бисфенола А, полибутилметакрилат, ПФО.²⁵ Введение гидроксильных групп в указанный сополимер приводит к возникновению водородных связей между сополимером и поликарбонатом, что обуславливает резко улучшение совместимости. На термограммах, полученных методом ДСК для смесей ПС с поликарбонатом, отчетливо проявляются две температуры стеклования (свидетельство несовместимости). Картина резко меняется, когда вместо ПС в смесь вводится указанный выше сополимер: на термограммах проявляется одна температура стеклования (свидетельство совместимости), при этом T_g увеличивается с ростом концентрации поликарбоната.

В смеси сополимера Ст с ВФГФ и кристаллического полиэтиленоксида (ПЭО) также проявляется этот эффект.²⁶ Кристалличность ПЭО в смеси изменяется таким образом, что температура плавления снижается. Изучалась температурная зависимость образования водородных связей между ПЭО и сополимером. По мере повышения температуры водородные связи диссоциируют, но при охлаждении вновь восстанавливаются. Даже в случае кристаллического полимера, такого как ПЭО, наличие водородного связывания между цепями смешиваемых полимеров приводит к улучшению их совместимости, подавлению кристаллизации и образованию однофазной системы.

В работе²⁷ изучалось поведение смесей сополимера Ст с ВФГФ и таких полимеров, как поливинилацетат, полиметилметакрилат (ПММА), полиэтилметакрилат, поли-*n*-бутилметакрилат (ПБМА), ПВМЭ, ПФО, поликарбонат на основе бисфенола А, сополимер Ст с акрилонитрилом, а также с аморфными и кристаллическими сложными полиэфирами и полиамидами. Измерением температуры стеклования, а также методами ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием подтверждено влияние межмолекуляр-

ного взаимодействия между макромолекулами компонентов смеси на совместимость этих компонентов.

Авторами статьи²⁸ проведено детальное исследование совместимости сополимера Ст с ВФГФ и ряда алифатических полиамидов, таких как нейлон-6,12 и *N,N'*-диметилзамещенный нейлон-6,12. Критерием совместимости считали наличие одной температуры стеклования для смеси. Использовались полимеры, температура стеклования которых значительно отличалась от T_g для ПС и сополимера. Например, для нейлона-6,12 $T_g = 46^\circ\text{C}$, а температура плавления лежит в интервале $206\text{--}215^\circ\text{C}$. Чтобы оценить влияние кристалличности на совместимость, помимо нейлона-6,12 использовали *N,N'*-диметилзамещенный нейлон-6,12, а также сополимеры с различным его содержанием. Показано, что между компонентами смеси образуются водородные связи, которые диссоциируют при нагревании и вновь возникают при охлаждении; введение небольшого количества карбинольных групп в ПС приводит к улучшению совместимости таких несовместимых полимеров, как ПС и полиамид. Следовательно, рассматриваемый сополимер может служить компатибилизатором.

Совместимость замещенных фенольных конденсационных смол с ПММА исследована в работе²⁹, в которой также показано, что образование водородных связей между компонентами смеси играет существенную роль для улучшения совместимости. Определены термодинамические параметры диссоциации водородных связей, такие как энтальпия и энтропия. Наибольшее влияние на совместимость оказывают заместители, например NO_2 и Cl . Все смеси данных фенольных смол с ПММА имели одну температуру стеклования, что свидетельствовало о совместимости компонентов. Зависимости температуры стеклования от состава рассмотренных смесей соответствовали трем различным случаям.

1. Температура стеклования смесей выше усредненной температуры стеклования.
2. Температура стеклования смесей ниже усредненной температуры стеклования.
3. Зависимость температуры стеклования от состава носит *S*-образный характер по отношению к средневесовой зависимости.

Авторы работы²⁹ предлагают описывать поведение смеси, соответствующее первому и второму случаям, следующим соотношением:

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} + q W_1 W_2, \quad (24)$$

где T_{g1} и T_{g2} — температуры стеклования полимеров 1 и 2 соответственно, W_1 и W_2 — их весовые доли, параметр q характеризует интенсивность водородного связывания, его можно интерпретировать как вклад водородных связей, которые могут рассматриваться в качестве псевдосшивков.

Экспериментально найдено, что значения q отрицательны и примерно одинаковы по абсолютной величине, когда в качестве заместителей используются NO_2 и Bu^t . Если заместителями являются H и Cl , то значения q положительны. (Все сказанное справедливо при замещении ароматического ядра в *para*-положении.) Следовательно, смеси фенольных смол с 4-*tert*-бутил- или 4-нитрогруппами в ароматическом ядре с ПММА имеют зависимости температуры стеклования от состава, соответствующие второму случаю. Когда замещение отсутствует, эти зависимости соответствуют третьему случаю. Наконец, когда заместителем является хлор, зависимости соответствуют первому случаю.

S-образная форма кривой зависимости T_g от состава может быть описана более общим по сравнению с (24) выражением

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2} + q W_1 W_2, \quad (25)$$

где k — коэффициент.

Соотношение (25) было использовано для описания зависимости температуры стеклования от концентрации компонентов для смесей замещенных фенольных смол (см. выше) с полиэтилметакрилатом и ПММА (заместителями в смоле были F и Bu¹), а также смесей на основе незамещенной фенольной смолы.³⁰ Установлены все три описанных выше случая изменения температур стеклования смесей и найдены все параметры уравнения (25).

Явление водородного связывания макромолекул в данных смесях полимеров изучено методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием,^{31,32} а также с применением теории Паттерсона и Робарда³³ и построением диаграмм с нижней критической температурой растворения. Изучалась растворимость и совместимость поли-2-этил-2-оксазолина.

Для оценки совместимости полиэтилоксазолина с другими полимерами были проведены две серии экспериментов. В первой изучали пленки на основе смесей пар полимеров, одним из которых был полиэтилоксазолин, во второй — комплексы на основе тех же пар полимеров. Эти комплексы получали в результате смешения полимерных растворов, последующего отделения осадка и его сушки в вакууме в течение длительного времени до постоянной массы. Установлено, что состав комплекса отличается от состава исходной смеси, причем состав комплекса определяется соотношением полярных групп, приводящих к сильному межмолекулярному взаимодействию. Температуры стеклования смесей полиэтилоксазолина с полиакриловой кислотой ниже аддитивных значений, а для комплексов температура стеклования выше этих значений. Авторы связывают это с образованием в комплексах сетки физических связей.

При изучении совместимости ПВМЭ и сополимеров Ст с метилметакрилатом найден³⁴ критический состав сополимера, при котором наблюдалась совместимость. Такой сополимер должен содержать ~60 мол.% ПС. Построены фазовые диаграммы, на которых выделены так называемые «окна» совместимости для данных смесей.

Помимо температуры стеклования в работе³⁵ на примере смесей поли-*n*-гидроксистирола с поливинилпирролидоном и с полиэтиленоксазолином изучена также термостабильность смесей. Установлено, что в процессе нагревания небольшая потеря массы полигидроксистирола (6%) в температурном интервале 200–250°C обусловлена реакцией сшивания с образованием простых эфирных связей. Отмечено также влияние водородных связей между цепями полимеров на совместимость полимеров.

Непосредственно в процессе полимеризации могут образовываться интермолекулярные комплексы.³⁶ Например, они появляются при фотополимеризации акриловой кислоты, в которой растворен ПЭО. Температура стеклования интермолекулярных комплексов не только выше температуры стеклования смесей, но и выше температур стеклования исходных компонентов. Эти комплексы растворяются в таких растворителях, как диметилформамид и диметилсульфоксид, набухают до определенной степени в воде и метаноле, однако не набухают в диоксане. Если уменьшить количество групп, способных к образованию водородных связей, путем сополимеризации акриловой кислоты с метилметакрилатом, способность к комплексообразованию снижается.

Термическое окисление также зависит от образования водородных связей между цепями полимеров (например, для смесей ПВМЭ и модифицированного ПС).³⁷ Модифицированный ПС представлял собой сополимер Ст и гексафтор-2-пропилстирола (2.5 мол.%), т.е. он содержал функциональные группы, склонные к образованию водородных связей. Однако из-за наличия фенольных групп в сополимере устойчивую систему к термоокислению повышалась (т.е. данные группы «работали» как антиоксиданты). Вследствие этого увеличивался индукционный период термоокисления ПВМЭ, а скорость самого процесса снижалась.

Образование интермолекулярных комплексов, описанное выше, наблюдалось также между поли-*N,N'*-диметилакриламидом и феноло-формальдегидной смолой (ФФС).³⁸ Осаждение комплексов проводили из растворов в ацетоне, этилацетате и диоксане. При этом состав этих комплексов, как и ранее, соответствовал молярному соотношению компонентов. Температура стеклования комплексов была выше температур стеклования исходных компонентов. Поли-*N,N'*-диметилакриламид образовывал также комплексы с *n*-метоксифеноло-формальдегидной смолой, температура стеклования которых была существенно выше по сравнению с температурой стеклования каждого из компонентов.^{39,40}

В работе⁴¹ описан синтез взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) на основе совместимых полимеров — поли-1-гидрокси-2,6-метилфенилена и ПММА. Использовали два типа сшивающих агентов при различных температурах: гексаметиленetetрамин и 1,3-диоксолан. Интенсивность водородного связывания в смесях и в ВПС, как показано в цитируемой работе, определяется изменением температуры сшивания и уменьшением концентрации групп, способных к образованию водородных связей. Концентрации этих групп изменяли, используя сополимеры метилметакрилата и стирола. Методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием показано, что для сохранения совместимости в данных смесях межмолекулярное взаимодействие, обусловленное водородными связями, должно быть не ниже определенной критической величины.

Водородное связывание оказывает влияние на фазовое поведение смесей полимеров.⁴² В качестве объектов такого исследования выбраны сополимеры метилметакрилата с Ст и ФФС, в которой гидроксильные группы частично метилированы. Построены диаграммы совместимости и найдены так называемые «окна совместимости» — участки диаграммы, соответствующие полной совместимости или микрофазовому расслоению.

В работе⁴³ изучали совместимость смесей гомополимеров с сополимерами. Первая пара представляла собой смесь поли-4-гидроксистирола и сополимера *n*-бутилакрилата с *трет*-бутилметакрилатом. Указанные смеси совместимы, когда содержание бутилметакрилата в сополимере ≥ 64%. Вторая пара представляла собой поли-*трет*-бутилакрилат и сополимер Ст с 4-гидроксистиролом. «Окно совместимости» для этой пары наблюдалось при концентрации 4-гидроксистирола в сополимере от 28 до 66 мол.%. Температура стеклования совместимых смесей поли-*трет*-бутилметакрилата и сополимера стирола с 4-гидроксистиролом существенно ниже аддитивных значений, и что самое интересное, она очень мало зависит от состава смеси и примерно равна температуре стеклования самих сополимеров. Это может быть объяснено только образованием водородных связей между компонентами смеси, что подтверждено экспериментально методом ИК-спектроскопии.

Дальнейшее развитие представлений о влиянии сильных межмолекулярных взаимодействий на совместимость можно найти в работе⁴⁴, в которой изучалось водородное связывание в ВПС, полученных из совместимой полимерной смеси поли-1-гидрокси-2,6-метилфенилена и ПММА. Использовались также сополимеры метилметакрилата и Ст (чтобы уменьшить количество карбонильных групп). Для получения ВПС применяли различные сшивающие агенты, например, гексаметиленetetрамин и 1,3-диоксолан. Изменяя условия проведения реакции сшивания (в частности, температуру), варьировали интенсивность водородного связывания в ВПС. В совместимой смеси двух упомянутых полимеров проявлялась термообратимость в отношении водородного связывания. Полу-ВПС и ВПС, приготовленные при температуре выше T_g смеси, не имели исходного количества водородных связей после охлаждения до комнатной температуры. Если вместо ПММА использовался его сополимер с Ст (т.е. при значительно уменьшенном количестве карбонильных групп),

полу-ВПС не образовывали единую фазу. Однако полу-ВПС и ВПС, синтезированные при сравнительно низких температурах (ниже T_g смеси), сохраняли единую фазу и имели большее количество водородных связей по сравнению с полу-ВПС и ВПС, синтезированных при высоких температурах.⁴⁵

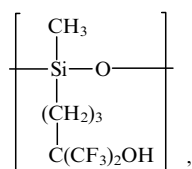
Основным объектом исследования⁴⁶ был поли-[2,2'-(5,5'-бизбензоимидазол)диил-*m*-фенилен] (ПБИ). Смеси данного соединения с поли-4-винилпиридином разных составов имели одну температуру стеклования, что свидетельствовало о совместимости компонентов, и при этом значение T_g было выше аддитивных величин. Авторы объясняют это, как и в предыдущих работах, образованием водородных N—H—N-связей. Образование водородных связей подтверждено экспериментально методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием.

Практический вывод, который можно сделать из сказанного выше, следующий: для улучшения совместимости полимеров в смеси можно в один из компонентов ввести небольшое количество функциональных групп, например гидроксильных, вследствие чего появятся водородные связи между компонентами смеси. При этом могут образовываться домены различного размера. Для уменьшения размера доменов достаточно ввести некоторое количество гидроксильных групп. Например, чтобы ПС стал совместим с поли-*n*-бутилакрилатом, достаточно ввести 4.4 мол.% гидроксильных групп. Предварительные исследования областей релаксации и размера доменов методом ЯМР были проведены в статье⁴⁷. Авторами работ^{48–52} эти исследования были продолжены.

Изучены комплексы на основе поли-4-гидроксистирола и поли-*N,N*-диметилакриламида методом ЯМР ¹³C с кросс-поляризацией и вращением образца под магическим углом. Размеры неоднородностей, определенные этим методом, ~ 2.5 нм.⁵¹ Такое же исследование, проведенное на ВПС, показало, что размеры неоднородностей в этом случае меньше — 2.2 нм.⁵⁰

Методом ЯМР изучено влияние микротаكتичности ПММА на его совместимость с сополимером Ст и винилфенола.⁴⁸ Оказалось, что синдиотактический ПММА лучше совместим с указанным сополимером, единая фаза образуется в широком интервале составов смеси на основе обоих метилметакрилатов. Размер микрон неоднородностей для большинства композиций, установленный с помощью ЯМР, составляет ~ 2 нм. Аналогичные исследования, проведенные для поли-4-винилфенилдиметилсиланола (ПВФДМС) и его сополимеров со стиролом^{49, 50} также показали существенное влияние водородного связывания между фенольной и фосфатной группами, что было показано методами ИК-спектроскопии, ЯМР ³¹P и ЯМР ¹³C.⁵³

В работе⁵⁴ изучены смеси ПЭО и полибутилметакрилата с модифицированным полибутилметакрилатом, который содержал группы, способные к образованию водородных связей.^{55–60} Введение 4-гидрокси-4,4-бис(трифторметил)-бутильной группы даже в силоксановый полимер,



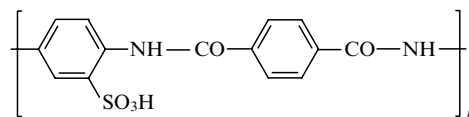
обладающий низкой поверхностной энергией, позволяет получать совместимые смеси с ПЭО и ПБМА.

В работе⁶¹ на основе изучения диффузии и растворимости водяного пара в смесях оценен параметр взаимодействия полимер—полимер. Во всех случаях он оказался отрицательным, а при введении в полимер гидроксильных групп этот параметр становился более отрицательным, что указывало на лучшую совместимость. Найдены корреляции между

коэффициентом диффузии и удельным свободным объемом полимера.

Функционализация полистирола за счет введения фторалкилкарбинольных (или гидроксильных) групп повышает его термостабильность, устойчивость к окислению, замедляет горение и улучшает совместимость с другими полимерами.⁶²

Изучена совместимость ряда полиамидов в смесях.^{63–65} В качестве объекта исследования в работе⁶⁴ был выбран сульфонируемый поли-*n*-фенилентерфталамид



На основе его смесей с поливинилпирролидоном, поли-4-винилпиридином и поливиниловым спиртом (ПВС) получены так называемые молекулярные композиты, в которых жесткоцепной сульфонируемый полиамид служил армирующим элементом. Установлено существенное влияние водородного связывания между элементами молекулярного композита на его свойства. Для смесей с поливинилпиридином и ПВС температура стеклования была ниже аддитивных значений, что, по мнению авторов, свидетельствует о небольшом числе контактов между макромолекулами.

В работе⁶⁵ исследованы модификации нейлона-6 — его смеси с небольшими количествами ФФС. Добавление 1.2% ФФС приводит к повышению модуля упругости и уменьшению поглощения влаги. При этом образуются сферолиты более крупных размеров. Дальнейшее увеличение содержания ФФС в композиции не приводит к улучшению свойств. На этом основании сделан вывод, что совместимость нейлона-6 с ФФС ограничена (до 3% ФФС).

Статья⁶³ посвящена изучению механизма полимераналогичных реакций между политрихлорбутадиеном (ПТХБ) и алифатическими диаминами — *трет*-бутиламином, диэтиламином и триэтиламином, — которые моделируют химические процессы, протекающие в отдельных фрагментах полимерных цепей при взаимодействии ПТХБ с разветвленным полиэтиленгликолином.

Методами ИК-фурье- и электронной спектроскопии показано, что при взаимодействии поли-1,1,2-трихлорбутадиена с аминами параллельно с реакциями замещения хлора аллильной группы на аминогруппу и дегидрирования происходит образование водородно связанных ионных комплексов с переносом заряда. Вклад каждого из этих процессов в общую конверсию функциональных групп полимера зависит от природы амина (степени N-замещения) и типа растворителя. Первичный и вторичный амины более склонны к образованию с полимером стабильных водородно связанных комплексов, а третичный амин вызывает преимущественно дегидрохлорирование полимера и образование различных по протяженности полиеновых последовательностей. В диоксане преобладает дегидрохлорирование, в хлороформе — замещение и комплексообразование.

В работе⁶⁶ предложена модель, позволяющая в рамках теории Флори описывать процессы самоассоциации и интерассоциации молекул компонентов при их водородном связывании. Экспериментальная проверка модели осуществлена при изучении смесей поли-4-винилфенола и ПММА. Эти исследования получили развитие в работе⁶⁷. В модели использовали константы равновесия, которые определяют по данным ИК-спектроскопии, и нет необходимости в подгоночных параметрах для описания фазовых свойств.

При изучении совместимости поливинилпиридина и сополимера полиэтилена с ПВС с помощью данной модели проанализирована⁶⁸ равновесная ассоциация гидроксильных групп, содержащихся в сополимере, с пиридиновой группировкой.

Таким образом, для прогноза совместимости полимеров, а также для установления причин совместимости, следует обращать внимание не только на свойства индивидуальных компонентов, но и на специфическое межмолекулярное взаимодействие, возникающее между ними.

IV. Влияние водородного связывания и сильных диполь-дипольных взаимодействий на температуру стеклования смесей полимеров

Если специфического межмолекулярного взаимодействия между сшиваемыми полимерами не возникает, то температура стеклования однородной смеси совместимых полимеров рассчитывается по уравнению (15). В него входят температуры стеклования гомополимеров на основе компонентов 1 и 2 — T_{g1} и T_{g2} . При оценке T_g смеси могут браться как расчетные, так и экспериментальные значения T_{g1} и T_{g2} . Уравнение (15) можно записать в другой форме

$$T_g^0 = \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] \cdot \left[\alpha_1 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_2 + 2\alpha_1 \alpha_2 \cdot 0.03 \right]^{-1}, \quad (26)$$

где a_i и b_j — константы, связанные с энергией слабого дисперсионного и сильного межмолекулярного (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи) взаимодействий соответственно.

Предположим, что водородное связывание появляется, когда полимер 2 добавляется к полимеру 1. Тогда в слагаемое $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1$ должна быть введена константа, характеризующая вклад водородных связей

$$b_h = -140 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^3 \cdot \text{K}^{-1},$$

поскольку часть повторяющихся звеньев полимера 1 оказывается связанной водородными связями с компонентом 2. В этом случае имеем

$$T_g = \left[\alpha_1 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] \cdot \left[\alpha_1 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j + 2\alpha_2 b_h \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_2 + 2\alpha_1 \alpha_2 \cdot 0.03 \right]^{-1}. \quad (27)$$

Это уравнение получено в предположении, что два повторяющихся звена связаны водородными связями, причем одно звено принадлежит полимеру 1, а второе — полимеру 2. Принимая во внимание уравнение (15) и соотношение $\alpha_1 = 1 - \alpha_2$, следует записать

$$T_g = \left[(1 - \alpha_2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] \cdot \left[(1 - \alpha_2) \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{g1}} + 2(1 - \alpha_2) \alpha_2 b_h + \alpha_2 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{g2}} + 2(1 - \alpha_2) \alpha_2 \cdot 0.03 \right]^{-1}. \quad (28)$$

Проанализируем зависимость температуры стеклования от состава смеси — уравнения (27) и (28). Рассмотрим три случая.

1. Ван-дер-ваальсов объем повторяющихся звеньев 1 и 2 примерно одинаков

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 \approx \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2. \quad (29)$$

2. Ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера 1 значительно меньше, чем полимера 2

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 < \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2. \quad (30)$$

3. Ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена полимера 1 существенно больше, чем полимера 2

$$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 > \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2. \quad (31)$$

Исходные значения $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1$, $\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2$, T_{g1} , T_{g2} ,

$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1$ и $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_2$ для смесей, соответствующих всем трем случаям, приведены в табл. 2.

На рис. 5,а представлены зависимости температуры стеклования смесей от содержания компонента 2 для первого случая. Смеси подобраны таким образом, что $T_{g1} \approx T_{g2}$, а значения ван-дер-ваальсовых объемов изменяются в широком интервале. Когда ван-дер-ваальсов объем повторяющихся звеньев небольшой, сумма $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_2$ также

невелика. Константа b_h для данного случая достаточно большая. Из уравнений (27) и (28) видно, чем меньше ван-дер-ваальсов объем, тем выше температура стеклования смеси и больше разность между ней и температурой стеклования смеси, в которой отсутствует дополнительное специфическое взаимодействие между компонентами (см.

Таблица 2. Исходные параметры для расчета температуры стеклования совместимой смеси двух гомополимеров ($T_{g1} = 376 \text{ K}$, $T_{g2} = 426 \text{ K}$).

Номер кривой	$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1, \text{ Å}^3$	$\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2, \text{ Å}^3$	I	II
Для зависимостей, представленных на рис. 5,а				
1	110	115	293	260
2	250	260	665	588
3	350	360	931	814
4	450	460	1197	1041
Для зависимостей, представленных на рис. 5,б				
1	105	240	279	543
2	105	340	279	769
3	105	440	279	995
4	105	540	279	1222
Для зависимостей, представленных на рис. 5,с				
1	225	115	598	260
2	340	115	904	260
3	440	115	1170	260
4	540	115	1436	260

Примечание. Здесь и в табл. 3 приняты следующие обозначения: I — $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1 \cdot 10^3$, II — $\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_2 \cdot 10^3$; размерность обоих параметров — $\text{Å}^3 \cdot \text{K}^{-1}$.

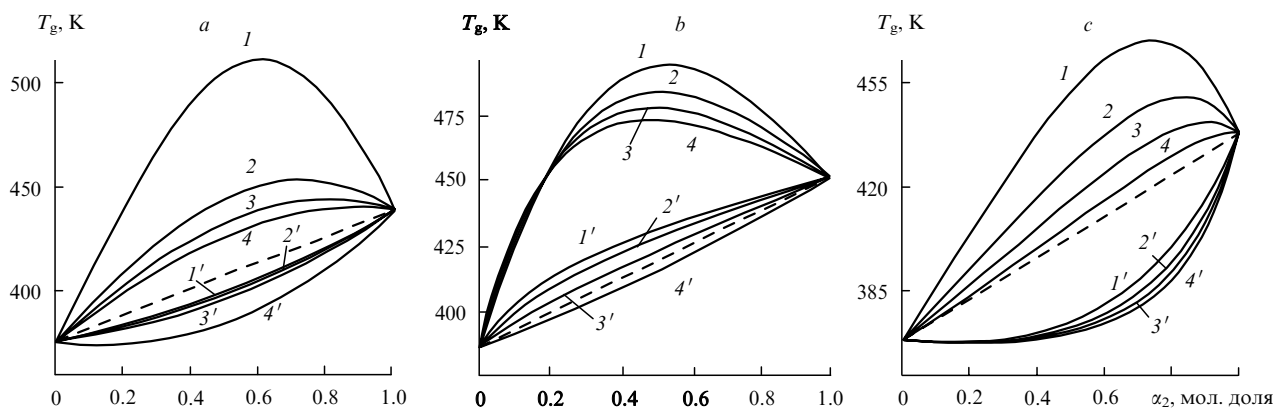


Рис. 5. Зависимости температуры стеклования от содержания второго компонента для совместимых смесей, в которых проявляется водородное связывание между компонентами. Выполняется соотношение (29) (а), (30) (б), (31) (с). Значения исходных параметров для построения кривых 1–4 приведены в табл. 2. Кривые 1'–4' построены для случая, когда дополнительное водородное связывание между компонентами не наблюдается.

уравнения (15) и (26), т.е. $T_g > T_g^0$. Это отражается на ходе зависимостей T_g от α_2 (см. рис. 5,а). Когда ван-дер-ваальсов объем повторяющихся звеньев обоих компонентов увеличивается, эффект дополнительного взаимодействия снижается и температуры стеклования смеси лишь немного превышают величину T_g , полученную по уравнениям (15) и (26).

Второй случай иллюстрирует зависимости, представленные на рис. 5,б. Здесь $T_g > T_g^0$. Даже если дополнительное водородное связывание отсутствует, T_g превышают температуру стеклования смеси, рассчитанную исходя из молярных долей компонентов.

Для третьего случая (см. соотношение (31) и рис. 5,с) влияние дополнительного водородного связывания снижается, поскольку суммарная энергия дисперсионного взаимодействия заметно превышает энергию водородных связей.

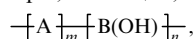
Подобная ситуация возникает, когда избыточное межмолекулярное взаимодействие при смешении компонентов является диполь-дипольным. Оно возникает благодаря присутствию полярных групп в повторяющихся звеньях и характеризуется константой b_d . Чтобы найти T_g смеси для этого случая, нужно в уравнениях (27) и (28) b_h заменить на b_d .

Если выполняется соотношение (29), то влияние дополнительного межмолекулярного взаимодействия на зависимость T_g от состава существенно меньше, чем при наличии водородных связей между компонентами (рис. 6,а), так как $b_d < b_h$.

Если имеет место неравенство (30), то отклонение T_g смеси от средних значений положительно (рис. 6,б), однако

оно не так велико, как в случае возникновения водородных связей. Если выполнять соотношение (31), то влияние дополнительного межмолекулярного взаимодействия не столь велико (рис. 6,с) и значения T_g смеси довольно близки к T_g^0 .

Кривые зависимостей температур стеклования от состава смесей бывают разными: с максимумами, минимумами, а также S-образной формы (рис. 7). Это обусловлено тем, что один из компонентов смеси представляет собой сополимер, содержащий ограниченное число полярных групп, способных к образованию водородных связей. Предположим, что сополимер 2, имеющий, например, формулу



содержит ограниченное число повторяющихся звеньев $-\text{B}(\text{OH})-$, способных к водородному связыванию.

Молярную долю повторяющихся единиц $-\text{B}(\text{OH})-$ обозначим через β . Предположим, что контрполимер (полимер 1) способен к образованию водородных связей с повторяющимися звеньями $-\text{B}(\text{OH})-$, содержащимися в сополимере 2. С учетом этого обозначения уравнения (27) и (28) могут быть записаны в виде

$$T_g = \left[(1 - \alpha_2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] \cdot \left[(1 - \alpha_2) \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_1 + 2(1 - \alpha_2) \alpha_2 2\alpha_2 \beta b_h + \right] \quad (32)$$

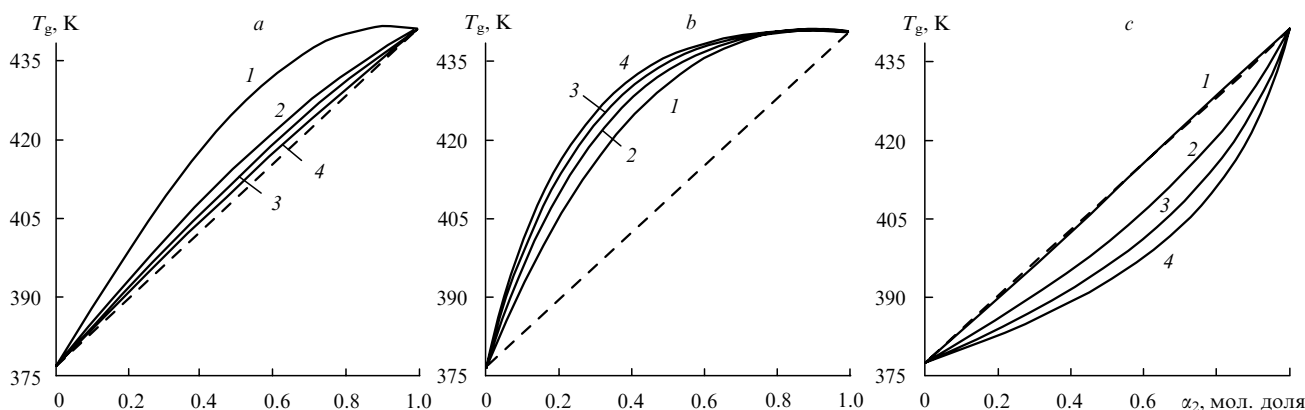


Рис. 6. Зависимости температуры стеклования от содержания второго компонента для смесей совместимых полимеров, в которых проявляется диполь-дипольное взаимодействие между компонентами. Выполняется соотношение (29) (а), (30) (б), (31) (с).

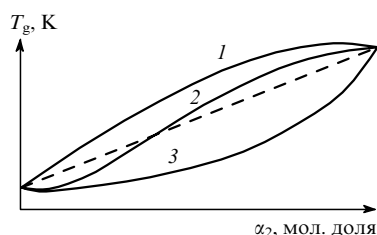


Рис. 7. Выгнутая (1), S-образная (2) и вогнутая (3) кривые зависимостей температуры стеклования от состава совместимых смесей полимеров.

$$T_g = \left[(1 - \alpha_2) \left(\sum_i \Delta V_i \right)_1 + \alpha_2 \left(\sum_i \Delta V_i \right)_2 \right] \cdot \left[(1 - \alpha_2) \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_1}{T_{g1}} + 4(1 - \alpha_2) \alpha_2 \beta b_h + \alpha_2 \frac{\left(\sum_i \Delta V_i \right)_2}{T_{g2}} + 2(1 - \alpha_2) \alpha_2 \cdot 0.03 \right]^{-1}, \quad (33)$$

Рассмотрим случаи, когда выполняются условия (29)–(31).

Исходные параметры для расчета температуры стеклования смеси в случае, если ван-дер-ваальсов объем повторяющихся звеньев примерно одинаков, следующие: $T_g = 376$ и 426 K,

$$\sum_i \Delta V_i = 110 \text{ и } 115 \text{ Å}^3, \sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j = 293 \text{ и } 260 \text{ Å}^3 \cdot \text{K}^{-1}$$

соответственно для полимера 1 и сополимера 2. При расчете варьировали содержание компонента $-\text{B}(\text{OH})-$ сополимера 2. Результаты представлены на рис. 8,а. При изменении β от 0.1 до 0.4 зависимости температуры стеклования смесей от состава имеют S-образную форму (см., например, работы [23, 26, 27, 38, 46, 54, 56]).

Когда образуются сильные диполь-дипольные взаимодействия между сополимером 2 и полимером 1 (выполняется условие (30)) для расчета температуры стеклования используют уравнения (32) и (33), но при этом b_h заменяют константой b_d . Исходные параметры, необходимые для расчета зависимости T_g от состава, те же, что и в первом случае. Результаты расчетов представлены на рис. 8,б. Заметим, что только, когда сополимер 2 содержит значительную долю компонента $-\text{B}(\text{OH})-$, появляются S-образные формы кри-

вых. Во всех случаях эти зависимости отличаются от зависимостей, полученных без учета дополнительного диполь-дипольного взаимодействия между компонентами смеси. Расчет изменений температур стеклования, возникающих в результате избыточного межмолекулярного взаимодействия между компонентами, показывает, что эти взаимодействия играют существенную роль. Значения T_g отличаются от значений T_g^0 . Отметим одно важное обстоятельство — уравнения, использованные для анализа зависимости температуры стеклования от состава смеси не содержат ни одного подгоночного параметра, все расчеты проводятся только на основании данных о химическом строении компонентов смеси.

Рассмотрим конкретные смеси совместимых полимеров. Первая — смесь ПБМА и сополимера Ст с ВФДМС.⁵⁶

Необходимо рассчитать температуры стеклования для сополимера Ст с ВФДМС при разном содержании второго компонента. Результаты таких расчетов, проведенных по уравнению (15), и экспериментального определения T_g представлены в табл. 3. Для расчетов температуры стеклования смесей ПБМА с данным сополимером необходимо иметь значения

$$\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{\text{ПБМА}} \text{ и } \left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)_{\text{Ст-ВФДМС}},$$

которые определяются с помощью уравнения¹⁰

$$T_g = \frac{\sum_i \Delta V_i}{\left(\sum_i a_i \Delta V_i + \sum_j b_j \right)}, \quad (34)$$

где $\sum_i \Delta V_i$ — ван-дер-ваальсов объем повторяющегося звена.

Таблица 3. Состав и характеристики сополимеров ПС с ВФДМС.

Образец ^а	[ВФДМС], мол. %	$T_g, ^\circ\text{C}$		$\sum_i \Delta V_i$, Å ³	I
		экспери- мент	расчет		
ПС	100	105	103	110	293
ПБМА	100	29	14	148	516
ПВФДМС-2	1.9	97	103	111	295
ПВФДМС-4	4.1	98	103	113	301
ПВФДМС-9	8.7	98	103	116	309
ПВФДМС-11	11.4	99	103	117	311
ПВФДМС-18	18.2	101	104	122	324
ПВФДМС-34	33.9	115	109	133	348
ПВФДМС-60	60	121	122	151	382
ПВФДМС-100	100	—	153	178	418

^а Числа указывают содержание силанольных групп (%) в ПВФДМС.

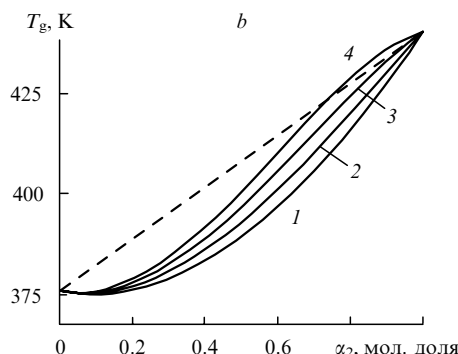
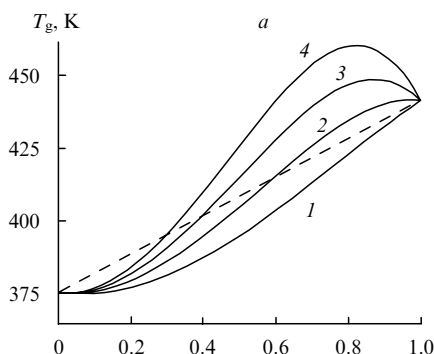


Рис. 8. Зависимость температуры стеклования от содержания второго компонента для смеси совместимых гомополимера и сополимера при наличии водородного связывания (а) и сильного диполь-дипольного взаимодействия (б) между компонентами смеси.
β: 1 — 0.1; 2 — 0.2; 3 — 0.3; 4 — 0.4.

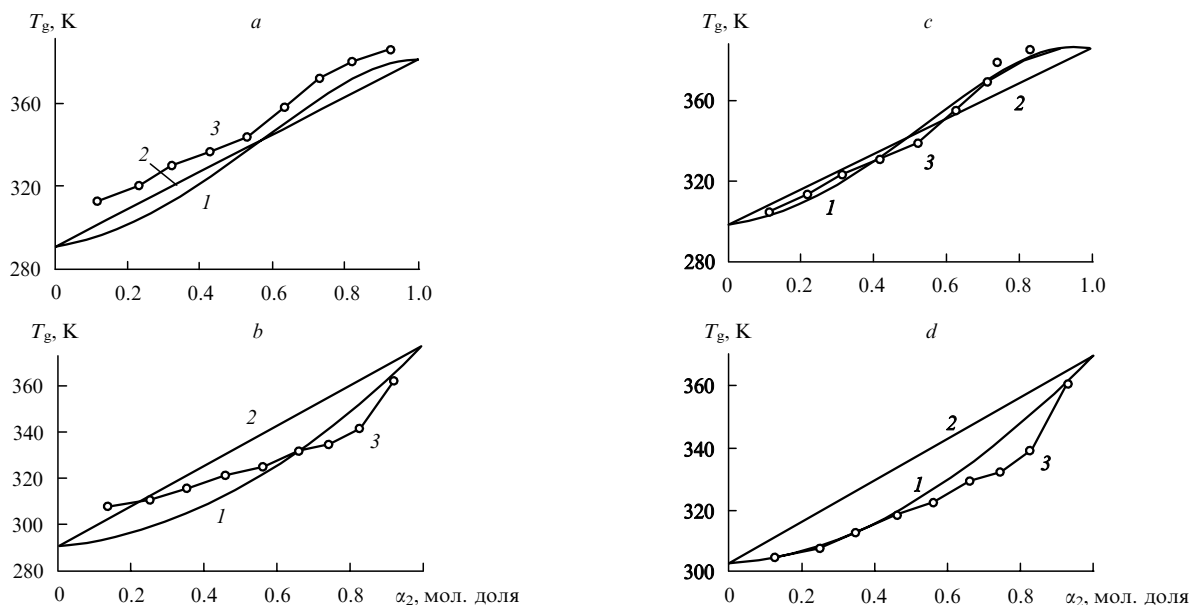


Рис. 9. Зависимости температуры стеклования от содержания второго компонента для совместимых смесей Ст–ВФДМС-34 с ПБМА (а, с) и Ст–ВФДМС-9 с ПБМА (b, d); расчеты с использованием уравнений (32) (а, b) и (33) (с, d). 1 — расчет, 2 — средние величины, 3 — эксперимент.

Значения этих величин для сополимеров различных составов также представлены в табл. 3. Они были использованы для расчета температур стеклования ряда смесей ПБМА и сополимера Ст с ВФДМС. Результаты расчетов представлены на рис. 9 для двух смесей в виде зависимостей температуры стеклования от состава. Эти зависимости для совместимых смесей, содержащих сополимеры Ст с ВФДМС-34 и ВФДМС-9, были получены с помощью уравнения (32). Наблюдается вполне хорошее согласие с экспериментальными данными для каждой смеси (см. рис. 9, а, б). Кроме того, проанализируем зависимость T_g от состава для смеси ПБМА и сополимера Ст с ВФДМС-9 с помощью уравнения (33), причем введем экспериментальные значения T_g в это уравнение. В результате получаем хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных (рис. 9, б).

Если содержание модифицированного полистирола (т.е. сополимера Ст с ВФДМС) в смеси мало, то температуры стеклования смесей ниже аддитивных величин. Когда же содержание этого компонента в смеси увеличивается, температуры стеклования начинают превышать средние значения. Такое превышение объясняется образованием большого количества водородных связей между компонентами при их смешении.

Смеси ПБИ и поли-4-винилпиридина исследованы в работе⁴⁶. Показано, что водородные связи появляются между остатками 4-винилпиридина и NH-группами в ПБИ. Вследствие этого образуются гомогенные смеси на основе этих полимеров. Зависимости экспериментальных и расчетных температур стеклования от состава смесей представлены на рис. 10. Температуры стеклования смесей превышают T_g исходных компонентов. Экспериментальные точки хорошо ложатся на расчетную кривую, когда молярная доля ПБИ в смеси не превышает 0.3. Отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой при высоком содержании ПБИ связывается с тем, что при нагревании выше 375°C начинается деструкция поли-4-винилпиридина. Отметим еще раз, что расчеты проводятся по уравнениям, не содержащим подгоночных параметров.

Таким образом, на основе изложенного выше можно сделать следующие выводы. В случае совместимых смесей двух гомополимеров форма зависимости температуры стеклования от состава смеси может быть различной. Если

ван-дер-ваальсовы объемы повторяющихся звеньев гомополимеров примерно одинаковы и дополнительного сильного межмолекулярного взаимодействия между компонентами не возникает, температура стеклования ниже средних значений. Если ван-дер-ваальсов объем звена гомополимера 1 существенно меньше, чем гомополимера 2, имеет место небольшое положительное отклонение температуры стеклования от средних величин (даже в том случае, если дополнительные межмолекулярные взаимодействия отсутствуют). В случаях, когда такие взаимодействия проявляются, отклонение T_g смеси от средних значений всегда положительное.

Для смесей гомополимера с сополимером, содержащим ограниченное число полярных групп, способных к сильному межмолекулярному взаимодействию с другим компонентом (диполь-дипольное взаимодействие, водородные связи), зависимости T_g от состава имеют S-образную форму. Отмеченные особенности изменения характеристик совместимых смесей могут быть описаны приведенными выше уравнениями, включающими параметры, полученные на основе данных о химическом строении компонентов. Разумеется, такой подход не является всеобщим и требуются дальнейшие исследования, чтобы показать, как учитывать, например, влияние различных специфических взаимодействий и

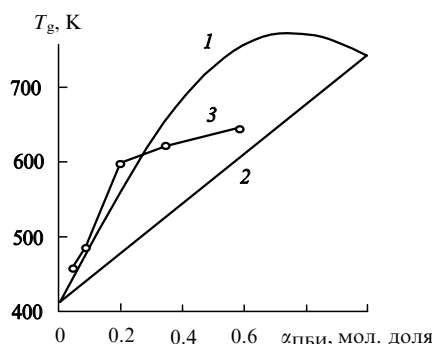


Рис. 10. Зависимость температуры стеклования для совместимых смесей поливинилпиридина и полибензимидазола. 1 — расчет, 2 — средние величины, 3 — эксперимент.

тонких особенностей структур компонентов смесей на их термомеханическое поведение.

V. Образование химических связей между компонентами смеси полимеров

Часто в процессах переработки полимеров между компонентами образуются химические связи, улучшающие их совместимость.⁶⁹ Рассмотрим случай, когда осуществляется так называемое вынужденное смешение двух несовместимых полимеров путем синтеза интерполимеров.[†] Реакция проводится в растворе; в повторяющихся звеньях полимеров содержатся функциональные группы, способные к химическому взаимодействию друг с другом. Такой подход позволяет в одной макромолекуле объединить готовые полимеры, звенья которых не могут быть объединены на стадии их синтеза.

На рис. 11 представлены схемы структур различных полимеров. Отличие интерполимеров от статистических сополимеров очевидно и не требует специальных пояснений. Отличие интерполимеров от блоксополимеров заключается в том, что химическое взаимодействие двух разнородных макромолекул (блоков) с присоединением одного блока к другому происходит не по концевым функциональным группам, а по функциональным группам, расположенным в повторяющихся звеньях макромолекулярных цепей.

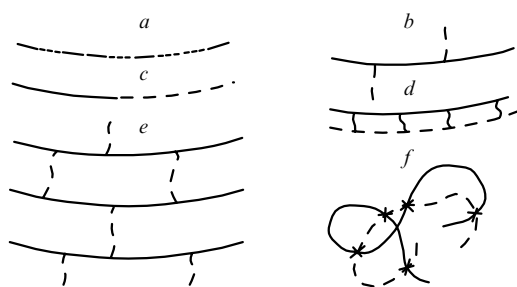


Рис. 11. Структуры полимеров и сополимеров различного типа: *a* — статистический сополимер, *b* — привитой сополимер, *c* — блоксополимер, *d* — фрагмент интерполимера, *e* — сетчатый полимер, *f* — макромолекулярный клубок интерполимера.

Привитые сополимеры и интерполимеры различаются не только строением, но и методом получения. Прививка цепей, осуществляемая в растворе, проходит за счет взаимодействия концевых функциональных групп полимеров, расположенных в повторяющихся звеньях. Прививка из газовой фазы на поверхность готового полимерного изделия осуществляется путем полимеризации мономера на этой поверхности, и такой продукт не имеет ничего общего с интерполимером.

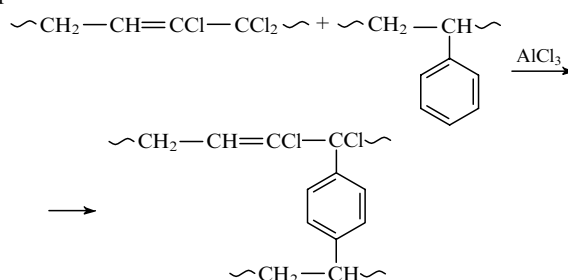
По поводу реакций сшивания, даже когда сшивка одного полимера осуществляется другим полимером, необходимо дать дополнительные пояснения (к таким реакциям, например, относится отверждение эпоксидной смолы полиангидридом). В этом случае на первой стадии процесса отверждения образуются разветвленные продукты за счет взаимодействия одной или нескольких макромолекул полимера (или олигомера) с макромолекулами отвердителя, а на второй — реакция развивается таким образом, что рост степени конверсии приводит к увеличению степени сшивки вплоть до полной потери растворимости продукта.

При синтезе интерполимеров химическое взаимодействие функциональных групп, расположенных в повторяющихся звеньях разнородных макромолекул, происходит

по-другому. Подбираются такие условия реакции в растворе, при которых увеличение степени конверсии происходит не за счет образования сшивки, а в результате расходования функциональных групп в уже химически связанных макромолекулах. При этом конверсия функциональных групп не сопровождается ростом молекулярной массы системы. В этом случае реакция происходит в зоне взаимного проникновения разнородных клубков (см. рис. 11, *d*). Такая реакция приводит к образованию растворимых продуктов — интерполимеров. Отметим, что степень конверсии функциональных групп не превышает 10%.

Не останавливаясь на особенностях химического взаимодействия двух разнородных полимеров в разбавленных растворах, отметим, что степень конверсии одних и тех же функциональных групп двух полимеров всегда гораздо меньше, чем одного полимера и низкомолекулярного вещества. При химическом взаимодействии полимеров реакция может проходить лишь в зоне их взаимного проникновения, при этом роль исключенного объема особенно велика в тех случаях, когда функциональные группы расположены в повторяющихся звеньях вдоль цепи.

Примером реакции получения интерполимеров является взаимодействие ПТХБ и ПС. Отметим, что при использовании катализатора $AlCl_3$ политрихлорбутадиен легко реагирует с ароматическими ядрами низкомолекулярных соединений, например с бензолом и его производными, причем степень конверсии достигает очень больших значений. При взаимодействии ПТХБ и ПС с тем же катализатором также происходит взаимодействие с ароматическим ядром ПС



Реакция между ПТХБ и ПС проводится в нитробензоле при небольшой концентрации смеси — от 0,5 до 5 г·дл⁻¹. При взаимодействии ПТХБ с ПС можно выделить и охарактеризовать несколько фракций (А–Г) интерполимера. Фракции А и Б растворяются в тех же растворителях, что и исходные полимеры, но фракция Б в отличие от А не растворяется в четыреххлористом углероде. Фракция В растворяется только в тетрахлорэтаноле и нитробензоле при нагревании. Наконец, фракция Г вообще не растворяется.

Отметим, что нарастание степени конверсии практически не сопровождается увеличением молекулярной массы продукта, и это свидетельствует о том, что химический процесс происходит в зоне проникновения двух связанных макромолекул, сформированной на первой стадии реакции. Иными словами, интерполимеры — продукты взаимодействия двух или нескольких разнородных макромолекул; молекулярная масса интерполимера примерно равна сумме молекулярных масс прореагировавших макромолекул.

Изложенному выше можно противопоставить следующее. Во-первых, определенная молекулярная масса является не истинной, а кажущейся, поскольку эксперименты проведены в одном растворителе.^{73,74} Однако истинная молекулярная масса может быть только меньше кажущейся, следовательно, нельзя говорить о том, что процесс идет как обычное хаотическое ветвление, приводящее к существенному возрастанию молекулярной массы.

Во-вторых, можно предположить, что в случае полидисперсных образцов средневесовая молекулярная масса может лишь немного возрасти при существенном укрупнении отде-

[†] Интерполимеры — полимакромолекулярные соединения, образующиеся при химической реакции в растворе двух полимеров.^{70–78}

льных макромолекул. Данный вопрос требует специального анализа. Проведем этот анализ в общем виде.

Средневесовая молекулярная масса определяется из соотношения

$$M_w^0 = \left(\sum_i^n n_i M_i^2 \right) \left(\sum_i^n n_i M_i \right)^{-1}, \quad (35)$$

n_i — количество макромолекул с молекулярной массой M_i .

Предположим, что оба взаимодействующих полимера имеют одинаковую молекулярную массу, которую можно найти по формуле (35), и одинаковое молекулярно-массовое распределение (ММР). Рассмотрим различные варианты химического взаимодействия. Пусть взаимодействуют попарно малые макромолекулы с малыми, средние со средними и большие с большими. Тогда M_w продукта взаимодействия будет иметь вид

$$M_w = \left[\sum_i^n n_i (2M_i)^2 \right] \left[\sum_i^n n_i (2M_i) \right]^{-1} = 2M_w^0, \quad (36)$$

т.е. M_w удваивается по сравнению с исходной величиной M_w^0 . Если взаимодействуют таким же образом n макромолекул каждого типа, то

$$M_w = \left[\sum_i^n \frac{2n_i}{n} (n_i M_i)^2 \right] \left[\sum_i^n \frac{2n_i}{n} (n_i M_i) \right]^{-1} = n_i M_w^0, \quad (37)$$

т.е. средневесовая молекулярная масса продукта реакции равна количеству прореагировавших макромолекул, умноженному на исходную молекулярную массу. Иными словами, в данном случае средневесовая молекулярная масса продукта взаимодействия равна сумме средневесовых молекулярных масс исходных макромолекул.

Если взаимодействуют попарно наименьшие и наибольшие макромолекулы (перекрестное взаимодействие), то формула для M_w продукта имеет вид

$$M_w = \frac{n_1(M_1 + M_x)^2 + n_2(M_2 + M_{x-1})^2 + \dots}{n_1(M_1 + M_x) + n_2(M_2 + M_{x-1}) + \dots}, \quad (38)$$

где M_x — молекулярная масса конечной фракции x . Зависимость молекулярной массы фракции от ее номера может быть линейной: $M_i = M_1 i$, где M_1 — молекулярная масса первой фракции, i — номер фракции. В этом случае из уравнения (38) следует, что

$$M_w = M_1 + M_x,$$

т.е. получается моодисперсный образец.

Таким образом, во всех рассмотренных выше случаях средневесовая масса продукта взаимодействия равна сумме молекулярных масс прореагировавших макромолекул. Если исходные образцы и продукты взаимодействия являются моодисперсными, M_w продукта взаимодействия, естественно, будет равна nM_w^0 , где n — число прореагировавших макромолекул.

Эксперименты показывают, что продукт взаимодействия имеет очень широкое ММР.^{73, 74}

Рассмотрим утрированно широкое ММР, когда доля каждой фракции одинакова, т.е. количество макромолекул в каждой фракции также одинаково ($n_1 = n_2 = \dots = n_x = n$). При таком условии средневесовая молекулярная масса M_w^0 исходных продуктов равна

$$M_w^0 = \left(\sum_i^x n M_i^2 \right) \left(\sum_i^x n M_i \right)^{-1} = \left(\sum_i^x M_i^2 \right) \left(\sum_i^x M_i \right)^{-1}, \quad (39)$$

где x — число фракций.

Среднечисленная молекулярная масса M_n^0 исходного продукта

$$M_n^0 = \left(\sum_i^x n M_i \right) (nx)^{-1} = \left(\sum_i^x M_i \right) x^{-1}. \quad (40)$$

Коэффициент полидисперсности такой системы равен

$$\frac{M_w^0}{M_n^0} = x \left(\sum_i^x M_i^2 \right) \left(\sum_i^x M_i \right)^{-2}. \quad (41)$$

Оценим полидисперсность исходной системы, для которой характерна линейная зависимость молекулярной массы фракции от ее номера — $M_i = M_1 i$. Формулы для M_w^0 и M_n^0 примут вид

$$M_w^0 = \sum_i^x (i M_1)^2 \left(\sum_i^x i M_1 \right)^{-1} = \quad (42)$$

$$= M_1 \sum_i^x i^2 \left(\sum_i^x i \right)^{-1} = M_1 \frac{2x+3}{3},$$

$$M_n^0 = M_1 \sum_i^x \frac{i}{x} = M_1 \frac{x+1}{2}. \quad (43)$$

Коэффициент полидисперсности равен

$$\frac{M_w^0}{M_n^0} = \frac{x \sum_i^x i^2}{\left(\sum_i^x i \right)^2} = \frac{x \cdot x(x+1)(2x+1)4}{6(1+x)^2 x^2} = 1.33 \quad (x \rightarrow \infty). \quad (44)$$

Таким образом, при соблюдении условия $M_i = M_1 i$ коэффициент полидисперсности не может быть большим, и при $x \rightarrow \infty$ его величина стремится к 1.33. То же относится и к продуктам взаимодействия. Чтобы коэффициент полидисперсности принимал большие значения (как это наблюдается в эксперименте), зависимость молекулярных масс фракций от их номера должна быть не линейной.

Рассмотрим варианты взаимодействия двух разнородных полимеров с образованием сильно полидисперсных образцов. Предположим, что исходные образцы были моодисперсными.

Если взаимодействие между такими полимерами происходит с образованием также моодисперсных веществ, то средневесовая молекулярная масса образующихся продуктов будет равна сумме молекулярных масс цепей, прореагировавших между собой. Это утверждение не требует специального доказательства.

Для получения образцов с большим коэффициентом полидисперсности необходимо, чтобы молекулярные массы конечных фракций сильно отличались друг от друга. Вновь рассмотрим утрированно широкое ММР. Примем, что число химически связанных макромолекул в образцах каждой из фракций равно $n_1 \cdot 10^i$, где n_1 — константа для каждой фракции, i — номер фракции. Тогда молекулярная масса макромолекул в первой фракции будет $M_1 n_1 \cdot 10$, во второй фракции — $M_1 n_1 \cdot 10^2$ и т.д., где M_1 — средневесовая молекулярная масса исходных моодисперсных образцов. Тогда средневесовая масса полученных образцов будет равна

$$M_w = \left[\sum_i^x (M_1 n_1 10^i)^2 \right] \left(\sum_i^x M_1 n_1 10^i \right)^{-1} = \quad (45)$$

$$= \left(M_1 n_1 \sum_i^x 10^{2i} \right) \left(\sum_i^x 10^i \right)^{-1}.$$

После упрощения этой формулы имеем (с некоторым приближением) $M_w \approx M_1 n_1 \cdot 10^x$.

Если $M_w^0 = M_1$, то $M_w/M_w^0 \approx n_1 \cdot 10^x$, т.е. это отношение равно числу химически связанных макромолекул в каждой фракции. Следовательно, средневесовая молекулярная масса

продуктов взаимодействия должна равняться сумме молекулярных масс макромолекул, находящихся в интерполимере.

Пусть зависимость молекулярной массы фракции от ее номера будет степенной, т.е. число связанных макромолекул в каждой фракции равно n_i^1 . Тогда молекулярная масса фракций будет равна

$$M_i = M_1 n_i^1,$$

а средневесовая молекулярная масса

$$M_w = \left[\sum_1^x (n_i^1 M_1)^2 \right] \left(\sum_1^x n_i^1 M_1 \right)^{-1} = \left(M_1 \sum_1^x n_i^{2i} \right) \left(\sum_1^x n_i^i \right)^{-1}. \quad (46)$$

После упрощения этого уравнения, получаем (с небольшим приближением)

$$M_w = M_1 n^x,$$

т.е. и в этом случае средневесовая молекулярная масса продукта взаимодействия равна средневесовой молекулярной массе исходного образца M_1 , умноженной на число макромолекул в каждой фракции.

Теперь предположим, что исходные образцы двух полимеров полидисперсные. Средневесовая молекулярная масса смеси таких макромолекул определяется соотношением (35). Чтобы продукт взаимодействия получился полидисперсным, возможны различные варианты. Один из них рассмотрен выше: малые макромолекулы реагируют с малыми, а большие — с большими. В этом случае образующиеся продукты взаимодействия имеют средневесовую молекулярную массу больше исходной. Отношение этих масс равно числу макромолекул, реагирующих между собой и связывающихся в интерполимер.

Рассмотрим утрированный случай, когда все большие макромолекулы во фракции x реагируют между собой, все остальные макромолекулы в других фракциях также реагируют между собой. В результате образуются только две гигантские макромолекулы. Аналогичная ситуация наблюдается при завершении процесса образования сетки. Средневесовая молекулярная масса такого продукта взаимодействия будет равна

$$M_w = \left[\left(\sum_1^{x-1} n_i M_i \right)^2 + (n_x M_x)^2 \right] \left(\sum_1^{x-1} n_i M_i + n_x M_x \right)^{-1}. \quad (47)$$

Отношение этой массы к исходной M_w^0

$$\frac{M_w}{M_w^0} = \left[\left(\sum_1^{x-1} n_i M_i \right)^2 + (n_x M_x)^2 \right] \left(\sum_1^x n_i M_i^2 \right)^{-1}. \quad (48)$$

Для утрированно широкого ММР $n_1 = n_2 = \dots = n_x = n$. После ряда преобразований имеем

$$\frac{M_w}{M_w^0} = n \left[\left(\sum_1^{x-1} M_i \right)^2 + M_x^2 \right] \left(\sum_1^x M_i^2 \right)^{-1}. \quad (49)$$

Допустим, что $M_i = M_1 \cdot 10^i$, где i — номер фракции. Тогда

$$\frac{M_w}{M_w^0} = n \left[\left(\sum_1^{x-1} 10^i \right)^2 + 10^{2x} \right] \left(\sum_1^x 10^{2i} \right)^{-1} \approx n, \quad (50)$$

т.е. и в этом случае отношение средневесовой молекулярной массы к исходной равно числу макромолекул химически связывающихся между собой.

Таким образом, как в случае исходных монодисперсных и утрированно полидисперсных образцов, так и в случае монодисперсных и утрированно полидисперсных продуктов взаимодействия, отношение средневесовых молекулярных масс продуктов взаимодействия и исходных образцов равно числу макромолекул в интерполимере.

Исследование фракций интерполимеров А и Б методом динамического механического анализа⁷⁵ показало ограниченность молекулярной подвижности каждой из макромолекул при образовании между ними химических связей. На температурной зависимости тангенса угла механических потерь пики или их «плечи», характерные для ПТХБ и ПС, сдвинуты в сторону более высоких температур по сравнению с таковыми для механической смеси. Для интерполимера характерны большое значение модуля накопления E' и более высокая по сравнению с каждым из полимеров и их механической смесью температура стеклования.

Термомеханические исследования интерполимеров⁷⁶ показали, что их температуры стеклования повышаются при превращении смеси полимеров в полимер А, а затем в полимер Б, с 58 до 100°C. Этот эффект аналогичен эффекту при образовании лестничного полимера, температура стеклования которого выше T_g тяжелей, образующих лестницу. При углублении реакции, т.е. при превращении полимера Б в полимер В, а затем в Г, T_g понижается до 30°C. При образовании обычных сетчатых полимеров T_g неуклонно повышается с увеличением числа швов.

Смеси ПТХБ с ПС образуют прозрачные растворы вплоть до концентрации 10%, однако при исследовании их методом электронной микроскопии обнаружено⁷⁵ фазовое разделение компонентов смеси даже в разбавленном растворе. Раствор интерполимера также прозрачен, но в отличие от смеси полимеров в нем отсутствуют признаки фазового разделения. При электронно-микроскопическом анализе видны равномерно распределенные крупные сферические частицы.

Пленки интерполимера прозрачны и не имеют следов фазового расслоения, а пленки смесей ПТХБ и ПС мутные, с явными признаками разделения на фазы. Однако при исследовании пленок интерполимеров физическими методами обнаружены⁷⁵ признаки микрофазового расслоения. На температурной зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ интерполимера наблюдаются два отдельных пика, характерных для ПТХБ и ПС, хотя они смещены в область более высоких температур. На рентгеновской дифрактограмме интерполимеров, выделенных на начальных стадиях реакции, сохраняются два максимума, свойственных ПС, но их интенсивность уменьшается с глубиной реакции. На самой глубокой стадии (полимер Г) максимум полностью исчезает.⁷⁶ Очевидно, микроагрегация ПС- и ПТХБ-фрагментов происходит при формировании пленки из раствора, но протяженность областей, построенных из разнородных фрагментов, невелика, поэтому пленки сохраняют прозрачность.

В работе⁷⁹ показано, что в реакции Фриделя – Крафта с ПС может вступать также поливинилхлорид (ПВХ), однако его реакционная способность меньше, чем у ПТХБ. Из табл. 4 и 5 видно, что механические свойства пленок и прессованных блоков интерполимеров на основе ПВХ и ПТХБ с ПС в значительной степени зависят от их состава. Характеристики механических свойств интерполимеров имеют промежуточное значение между характеристиками исходных полимеров, а при некоторых составах превосходят их. Особенно увеличивается ударная прочность интерполимеров ПВХ с ПС в области составов, близких к эквимольному. При одном и том же составе прочностные характеристики интерполимеров значительно выше таких

Таблица 4. Прочность при растяжении (σ_p) и относительное удлинение при разрыве (ε) пленок интерполимеров на основе ПТХБ и ПС.

Параметр	ПТХБ : ПС, мол. %					
	100 : 0	75 : 25	50 : 50	34 : 66	10 : 90	0 : 100
σ_p , МПа	2.6	11.0	32.0	29.0	36.0	32.0
ε , %	1190	8	4	4	5	5

Таблица 5. Удельная ударная вязкость (γ) и прочность на изгиб (σ_n) прессованных монолитных образцов интерполимеров на основе ПВХ и ПС.

Параметр	ПВХ:ПС, мол. %						
	100:0	78:22	54:46	30:70	15:85	10:90	0:100
γ , кДж·м ⁻²	2.1	1.7	3.0	4.0	2.2	1.1	1.3–2.1
σ_n , МПа	—	—	30.0	36.0	25.2	29.0	—

характеристик механических смесей исходных полимеров (табл. 6).

Таблица 6. Механические свойства интерполимеров эквимольного состава.

Исходные полимеры	Характеристика	Смесь полимеров	Интерполимер
ПТХБ + ПС	σ_p , МПа	10.8	32.0
ПВХ + ПС	γ , кДж·м ⁻²	1.2	3.0
	σ_n , МПа	6.7	30

В работе⁷⁴ проведен теоретический анализ процесса химического взаимодействия двух разнородных макромолекул в растворе с использованием моделирования динамическим методом Монте-Карло. Основной вывод машинного эксперимента заключается в том, что процесс взаимодействия разнородных макромолекул происходит путем неупорядоченного образования химических связей между макромолекулами, имеющим и структуру типа клубок в клубке. Реагирующие макромолекулы втягиваются друг в друга (уменьшается расстояние между их центрами тяжести), и реакция происходит внутри зоны взаимопроникновения.

В реальных экспериментах с помощью специально разработанного прецизионного рефрактометрического метода⁸⁰ следили за изменением числа химических связей между макромолекулами. На первой стадии образуется очень небольшое количество химических связей между макромолекулами, но при этом большинство макромолекул оказываются попарно связанными. На второй стадии реакция происходит в пределах парных макромолекулярных клубков, сформировавшихся на первой стадии, и заключается в увеличении числа химических связей между уже связанными макромолекулами, т.е. происходит внутримолекулярная реакция первого рода. Ускорение этой реакции по сравнению с межцепной обусловлено значительно меньшей энергией активации, которая на первой стадии равна 96.6, а на второй — 37.4 кДж·моль⁻¹.

Таким образом, получение интерполимеров — эффективный прием, позволяющий достичь совместимости полимеров, которые без химического взаимодействия не совмещаются. Такую совместимость можно назвать вынужденной. Интерполимеры нужно рассматривать как самостоятельный класс полимеров, обладающих свойствами исходных полимеров и даже улучшающих эти свойства.

VI. Заключение

Результаты многочисленных работ показывают, что улучшения совместимости полимеров можно добиться несколькими методами.

Во-первых, подбором полимерных пар или модификацией полимеров, которые проводятся, чтобы между разнородными полимерными цепями возникало сильное межмолекулярное взаимодействие (например, водородное связывание). Этот вопрос детально проанализирован выше.

Во-вторых, проведением химических реакций между компонентами смеси, приводящих к получению интерполимеров.

В-третьих, введением в систему компатибилизаторов — низкомолекулярных и высокомолекулярных соединений, обладающих функциональными группами, усиливающими специфическое межмолекулярное взаимодействие между цепями. Компатибилизаторы могут быть сополимерами.

Анализ совместимости полимеров и зависимостей температуры стеклования смесей от состава показал, что они имеют разнообразную форму и могут быть описаны соотношениями, не требующими подгоночных параметров; для такого анализа лишь необходимо знать химическое строение компонентов. Разумеется, этот анализ не охватывает всех возможных случаев совместимости полимеров. Для учета всех тонкостей химического строения полимеров, оказывающих существенное влияние на их совместимость и свойства, необходимы дальнейшие исследования, в том числе и в рамках рассматриваемого подхода.

Литература

1. *Полимерные смеси*. Т. 1. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена), Мир, Москва, 1981
2. В.Н.Кулезнев. *Смеси полимеров*. Химия, Москва, 1980
3. В.Н.Кулезнев. *Коллоид. журн.*, **49**, 881 (1987)
4. D.R.David, T.F.Sincock. *Polymer*, **33**, 4505 (1992)
5. S.J.Krause. *Polymer Blends*. Vol. 1. (Eds D.R.Paul, S.Newman), Academic Press, London, 1987. P. 27
6. А.Г.Шварц, Б.Н.Гинзбург. *Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами*. Химия, Москва, 1972
7. А.А.Аскадский, Ю.И.Матвеев, М.С.Матевосян. *Высокомолекулярные соединения*, **32A**, 2157 (1990)
8. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 436 (1994)
9. Ю.И.Матвеев, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 526 (1989)
10. А.А.Аскадский. *Physical Properties of Polymers, Prediction and Control*. Gordon and Breach, New York, 1996
11. А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, (1999) (в печати)
12. В. Н. Кулезнев. *Высокомолекулярные соединения*, **35B**, 391 (1993)
13. M.Bank, J.Leffingwell, C.Thiess. *Macromolecules*, **4**, 43 (1971)
14. T.K.Kwei, T.Nishi, R.F.Roberts. *Macromolecules*, **7**, 667 (1974)
15. H.A.Schneider, N.J.Brekner. *Polym. Bull.*, **14**, 73 (1985)
16. H.E.Yang. Ph.D. Thesis. University of Massachusetts, 1985
17. H.A.Schneider, B.Leikauf. *Thermochim. Acta*, **114**, 165 (1987)
18. J.L.Halary, F.B.C.Larbi, P.Oudin, L.Monnerie. *Makromol. Chem.*, **189**, 2117 (1988)
19. K.Schmidt-Rohr, J.Clauss, H.W.Spiess. *Macromolecules*, **25**, 273 (1992)
20. W.M.Prest Jr., R.S.Porter. *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Part A-2*, **10**, 1639 (1972)
21. A.R.Shultz, B.M.Gendron. *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 461 (1972)
22. T.K.Kwei, H.L.Frish. *Macromolecules*, **11**, 1267 (1978)
23. S.P.Ting, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 201 (1980)
24. M.Kryszewski, J.Jachowicz, M.Malanga, O.Vogl. *Polymer*, **23**, 271 (1982)
25. X.Yang, P.C.Painter, M.M.Coleman, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **25**, 2156 (1992)
26. S.P.Ting, B.J.Bulkin, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci.*, **19**, 1451 (1981)
27. E.M.Pearce, T.K.Kwei, B.Y.Min. *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A21**, 1181 (1984)
28. D.L.Kotzev, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4443 (1984)
29. J.R.Pennacchia, E.M.Pearce, T.K.Kwei, B.J.Bulkin, J.-P.Chen. *Macromolecules*, **19**, 973 (1986)
30. K.Ogawa, F.Tanaka, J.Tamura, K.Kadowaki, K.Okamura. *Macromolecules*, **20**, 1172 (1987)
31. T.K.Kwei, E.M.Pearce, B.Y.Min. *Macromolecules*, **18**, 2326 (1985)

32. T.K.Kwei, E.M.Pearce, F.Ren, J.P.Chen. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **24**, 1597 (1986)
33. P.Lin, C.Clash, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **26**, 603 (1988)
34. Y.Y.Chien, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **21**, 1616 (1988)
35. E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **22**, 573 (1989)
36. F.-L.Chen, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Polymer*, **29**, 2285 (1988)
37. H.Park, E.M.Pearce, W.H.Starnes Jr., T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**, 1079 (1990)
38. T.P.Yang, E.M.Pearce, T.K.Kwei, N.L.Yang. *Macromolecules*, **22**, 1813 (1989)
39. L.F.Wang, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Part C, Polym. Lett.*, **28**, 317 (1990)
40. L.F.Wang, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, **29**, 619 (1991)
41. H.-I.Kim, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **22**, 3374 (1989)
42. H.-I.Kim, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **22**, 3498 (1989)
43. K.J.Zhu, S.F.Chen, T.Ho, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **23**, 150 (1990)
44. H.-I.Kim, T.K.Kwei, E.M.Pearce. *Macromolecules*, **22**, 687 (1989)
45. E.M.Pearce, T.K.Kwei, S.Lu. *Polym. Adv. Technol.*, **5**, 600 (1994)
46. S.Makhija, E.M.Pearce, T.K.Kwei, F.Liu. *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 798 (1990)
47. L.Jong, E.M.Pearce, T.K.Kwei, L.C.Dickinson. *Macromolecules*, **23**, 5071 (1990)
48. T.Suzuki, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Polymer*, **33**, 198 (1992)
49. E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Polymer Solutions, Blends and Interfaces*. (Eds I.Noda, D.N.Rubingh). Elsevier, Amsterdam, 1992. P. 133
50. L.Jong, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Polymer*, **34**, 48 (1993)
51. S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **26**, 3514 (1993)
52. H.Zhuang, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **27**, 6398 (1994)
53. H.Zhuang, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Polymer*, **36**, 2237 (1995)
54. E.Y.Chu, E.M.Pearce, T.K.Kwei, T.F.Yeh, Y.Okamoto, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 4 (1991)
55. E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 2597 (1994)
56. S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Macromol. Sci., Part A, Pure Appl. Chem.*, **31**, 1535 (1994)
57. S.Lu, M.M.Melo, J.Zhao, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **28**, 4908 (1995)
58. S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1113 (1995)
59. S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 553 (1996)
60. S.Lu, E.M.Pearce, T.K.Kwei, E.Chu. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **34**, 3163 (1996)
61. T.C.Gsell, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *Macromolecules*, **23**, 1663 (1990)
62. E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Macromol. Sci., Part A, Pure Appl. Chem.*, **28**, 1207 (1991)
63. Y.K.Dao, E.Y.Chu, Z.S.Xu, E.M.Pearce, Y.Okamoto, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 397 (1994)
64. M.W.Huang, K.J.Zhu, E.M.Pearce, T.K.Kwei. *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 563 (1993)
65. I.I.Vointseva, A.A.Askadskii. *Interpolymers. (Paired Polymers)*. (*Sov. Sci. Rev. B. Chem.*). Vol. 16, Pt. 2. (Ed. M.E.Vol'pin). Harwood Academ. Publ., Chur, 1991
66. P.C.Painter, B.Veytsman, M.Coleman. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **32**, 1189 (1994)
67. P.C.Painter, M.Coleman. In *European Symposium on Polymer Spectroscopy. (ECOPS-11)*. (*Abstracts of Reports*). Valladolid, 1994. P. 17
68. J.K.Isasi, L.C.Cesteros, I.Katime. In *European Symposium on Polymer Spectroscopy. (ECOPS-11)*. (*Abstracts of Reports*). Valladolid, 1994. P. 79
69. А.О.Баранов, А.В.Котова, А.Н.Зеленецкий, Э.В.Прут. *Успехи химии*, **66**, 917 (1997)
70. А. с. 717077 СССР. *Бюл. изобр.*, (7) 126 (1980)
71. В.В.Коршак, А.А.Аскадский, И.И.Воинцева, Б.Б.Мустафаева, А.П.Супрун, Г.Л.Слонимский. *Высокомолекулярные соединения*, **23А**, 1002 (1981)
72. В.В.Коршак, А.А.Аскадский, И.И.Воинцева, Б.Б.Мустафаева, Г.Л.Слонимский, А.П.Супрун. *Докл. АН СССР*, **265**, 1147 (1982)
73. Б. Б. Мустафаева. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, 1983
74. В.В.Коршак, А.П.Супрун, И.И.Воинцева, Б.Б.Мустафаева, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, Т.М.Бирштейн, Е.Н.Канева. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 111 (1984)
75. В.В.Коршак, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, О.Г.Никольский, А.П.Супрун, И.И.Воинцева, Б.Б.Мустафаева, Е.М.Белавцева, Л.Г.Радченко. *Высокомолекулярные соединения*, **26А**, 1929 (1984)
76. В.В.Коршак, И.И.Воинцева, А.П.Супрун, А.А.Аскадский, Г.Л.Слонимский. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 140 (1987)
77. В.В.Коршак, А.П.Супрун, И.И.Воинцева, И.И.Евстифеева, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 1257 (1987)
78. V.V.Korshak, A.P.Suprun, G.L.Slonimskii, A.A.Askadskii, T.M.Birshtein, I.I.Vointseva, B.B.Mustafaeva, O.G.Nikol'skii. *Makromol. Chem.*, **187B**, 2153 (1986)
79. В.В.Коршак, А.П.Супрун, И.И.Воинцева, Б.Б.Мустафаева, Г.Л.Слонимский, А.А.Аскадский, К.А.Бычко. *Высокомолекулярные соединения*, **26Б**, 376 (1984)
80. А.А.Аскадский, И.И.Воинцева, Б.Б.Мустафаева, В.В.Казанцева, Г.Л.Слонимский. *Высокомолекулярные соединения*, **24А**, 2447 (1982)

THE EFFECT OF STRONG INTERMOLECULAR AND CHEMICAL INTERACTION ON THE MISCIBILITY OF POLYMERS

A.A.Askadskii

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5083*

The data on miscibility and on the properties of polymer blends are summarised. The emphasis is on the formation of strong intermolecular interactions (dipole–dipole interaction and hydrogen bonds) between components of blends, as well as chemical bonding between the components. The criterion for the prediction of miscibility of polymers is detailed. Various cases of miscibility are considered, and the dependencies of the glass transition temperatures on the composition of blends are analysed. The experimental data borrowed from literature on the effect of strong intermolecular bond formation on the glass transition temperature are fitted. The preparation of the interpolymers is described. Different polymers combine chemically to form the products through the chemical reaction between two incompatible polymers. This way of looking at the problem of preparation of the blends is named 'forced miscibility'.

Bibliography — 80 references.

Received 11th December 1998