

Фазовые равновесия и фазовая структура смесей полимеров

А.Е.Чалых, В.К.Герасимов

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095)952–5308

Обобщены экспериментальные, методические и теоретические исследования в области фазовых равновесий и фазовой структуры смесей полимеров. Описаны общие и специфические закономерности изменения растворимости полимеров с изменением молекулярной массы, состава сополимеров, при образовании сетки пространственных связей. Подробно изложены результаты влияния предистории на фазовую структуру и неравновесное состояние смесей полимеров.

Библиография — 125 ссылок.

Оглавление

I. Введение	63
II. Методы построения диаграмм фазового состояния	64
III. Современное состояние исследований фазовых равновесий	66
IV. Теоретический анализ	70
V. Неравновесные и метастабильные состояния	73
VI. Заключение	76

I. Введение

Одна из центральных проблем физической химии полимеров — проблема фазовых равновесий и фазовой структуры полимерных систем. В ней удивительным образом объединились интересы фундаментальной науки и требования практики, полимерного материаловедения и технологии переработки полимеров, термодинамики растворов и смесей полимеров, кинетики фазового распада и структурообразования. Исследований в данной области много, и каждое из них затрагивает в большей или меньшей степени различные стороны проблемы.

В развитии исследований фазовых равновесий полимеров выделяются два периода. Первый можно условно назвать «эпохой совместимости». В работах этого периода применялись различные методы (механические, релаксационные, термохимические, сорбционные) для изучения фазовой структуры конкретных полимерных композиций, полученных в тех или иных условиях смешения. На основании этих результатов делались выводы о совместимости или несовместимости полимеров без привязки этой информации к температурно-концентрационным условиям приготовления композиций.^{1–9}

Второй период, который продолжается и в настоящее время, можно назвать периодом «диаграмм фазового состояния». В работах этого периода основное внимание уделяется не оценке совместимости полимерных систем по косвенным данным,[†] а целенаправленному построению диаграмм фазового состояния в широком диапазоне температур, составов и молекулярных масс компонентов. При сравнении монографических и обзорных публикаций первого и второго периодов видно, что нет практически ни одной современной большой работы, посвященной свойствам смесей полимеров и олигомеров, в которой не были бы приведены диаграммы фазового состояния бинарных, трехкомпонентных или многокомпонентных систем.^{11–15}

Однако накопленный к настоящему времени огромный экспериментальный материал, частично обобщенный в работах^{15,16}, показывает, что, несмотря на очевидные успехи, многие результаты по фазовой структуре и диаграммам фазового состояния не согласуются между собой по составам сосуществующих фаз и положениям критических точек. Кроме того, существует ряд систем, для которых диаграммы фазового состояния, полученные разными авторами, разными методами исследования и с использованием различных способов приготовления смесей, принципиально не согласуются между собой. Так, для одних и тех же систем в одних работах приводятся диаграммы с верхней критической температурой растворения (ВКТР), в других — с нижней критической температурой растворения (НКТР), в третьих — с двумя критическими температурами.

Парадокс сегодняшней ситуации в этой области физической химии полимеров состоит в том, что одни исследователи игнорируют результаты, противоречащие их собственной точке зрения; другие считают, что расхождение в экспериментальных данных связано со спецификой приме-

А.Е.Чалых. Доктор химических наук, профессор, заместитель директора ИФХ РАН, заведующий лабораторией структурно-морфологических исследований.

Телефон: (095)955–4463, e-mail: chalykh@mail.ru

В.К.Герасимов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Телефон: (095)955–4442, e-mail: vladger@mail.ru

Область научных интересов авторов: фазовые равновесия, кинетика фазовых превращений, диффузия, термодинамика растворов, расщепления и смесей полимеров.

Дата поступления 3 июля 2003 г.

[†] Нужно отметить, что такие работы встречаются до сих пор.¹⁰

няемых методов; третьи пытаются объяснить полученные противоречивые результаты с точки зрения тех или иных теорий растворов полимеров.^{16–24}

Мы же считаем, что начинается новый этап в развитии исследований полимерных смесей, когда конечной целью становится получение сбалансированной, непротиворечивой информации о фазовых равновесиях и термодинамических параметрах смешения полимерных систем. Именно с этой точки зрения мы попытались рассмотреть имеющиеся в литературе данные по фазовым составам и характеристикам полимерных смесей. Мы не ставили перед собой задачу дать в рамках краткого обзора полный анализ всех экспериментальных результатов, а остановились только на наиболее ярких примерах и попытались показать, что следует из этих противоречий и каковы пути их разрешения.

II. Методы построения диаграмм фазового состояния

В основу классификации методов, которые используются или будут использоваться при построении диаграмм фазового состояния (именно при построении диаграмм, а не при оценке совместимости компонентов системы или фазового состава материала), должны быть положены не методы измерения, как это предлагается в работах^{7, 16, 23, 25}, а явления, происходящие в исследуемой системе в процессе измерений. В рамках этого подхода все существующие и вновь разрабатываемые методы построения диаграмм фазового состояния можно разделить на три группы.

К первой группе относятся методы определения критических точек на температурно-концентрационном поле систем по появлению и/или растворению частиц дисперсной фазы той или иной природы. Во вторую группу входят методы, связанные с определением составов сосуществующих фаз. Третью группу образуют расчетные (полуэмпирические) методы построения граничных линий диаграмм фазового состояния.

Для первой группы методов характерно два способа проведения экспериментов. В первом случае состав раствора, расплава или смеси постоянен в течение всего опыта, а движение фигуративной точки (A на рис. 1) осуществляется вдоль шкалы температур за счет изменения внешних условий. Во втором способе реализуются изотермические условия проведения процесса фазового распада или гомогенизации системы, которые инициируются «принудитель-

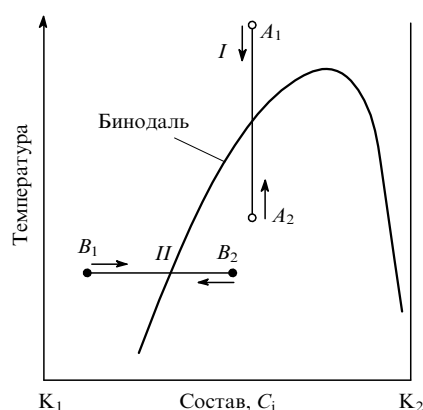


Рис. 1. Схема проведения экспериментов по построению диаграмм фазового состояния (K_1 и K_2 — компоненты системы). Способ I — движение фигуративной точки A осуществляется вдоль шкалы температур. Способ II — движение фигуративной точки B осуществляется вдоль оси составов.

ным» изменением состава системы. Очевидно, что в этом случае фигуративная точка системы (B на рис. 1) перемещается по изотерме вдоль оси составов. В отличие от первого способа, когда процесс измерений для заданного состава имеет непрерывный характер, а периодичность возникает лишь на стадии перехода от одного состава системы к другому, во втором способе измерения практически всегда периодические. Это связано с самой процедурой изменения состава — дополнительным введением в смесь или удалением из смеси того или иного компонента. В системах полимер–растворитель, полимер(1)–полимер(2)–растворитель это достигается путем их разбавления или испарения низкомолекулярного компонента,^{1, 8, 26–28} в смесях полимеров — путем выполнения всех операций препариования (смешение, прессование, термический отжиг, закалка), но каждый раз для композиций иного состава.^{3, 5, 12} Очевидно, что для получения воспроизводимых результатов, особенно в последнем случае, требуется тщательное соблюдение постоянства всех условий проведения процесса смешения компонентов и приготовления образцов для анализа, что далеко не всегда возможно.

И в том, и в другом способах по одному из выбранных параметров (оптической или электронной плотности, интенсивности светорассеяния или рассеяния нейтронов, показателю преломления, тепловому эффекту или изменению локальной подвижности макромолекул и их фрагментов, меток, вязкости системы в целом и т.п.) определяется температура $T_{ph.s}$ (при заданном составе) или состав $C_{ph.s}$ (при выбранной температуре), при которых происходит изменение фазового состояния системы. Частицы дисперсной фазы либо формируются, если первоначально система представляла собой истинный раствор или расплав, либо растворяются, если исходное состояние системы соответствовало гетерогенной области фазовой диаграммы.^{29–37}

Во вторую группу входят методы, позволяющие определять при различных температурах составы сосуществующих фаз. Способы проведения этих экспериментов также различны. Прежде всего это взаимодиффузия, когда в контакт приводятся фазы исходных компонентов, а затем *in situ* тем или иным локальным методом исследуется характер распределения концентрации в зоне их самопроизвольного диффузионного смешения.^{38, 39} Многочисленными экспериментами показано,^{15, 40–42} что между характером распределения концентрации в зоне взаимодиффузии полубесконечных фаз и диаграммой фазового состояния существует четкая взаимосвязь, отражающая суть процессов их самопроизвольного смешения. Если сопряжение фаз осуществлено при температуре выше ВКТР (либо ниже НКТР), или $T > T_m$, или выше температуры изотропизации, то в зоне взаимодиффузии наблюдается формирование концентрационного профиля с непрерывным изменением состава от одного компонента к другому (рис. 2,а).

Если сопряжение фаз осуществляется при температуре ниже ВКТР (либо выше НКТР), или $T < T_m$, или ниже температуры изотропизации, то в зоне взаимодиффузии возникает фазовая граница раздела, отделяющая области диффузионного смешения компонентов друг с другом (рис. 2,б). Для систем с аморфным расслоением это области истинных растворов (справа и слева от бинодальной кривой), но переменного состава. Для систем с кристаллическим или жидкокристаллическим равновесием[‡] — это область растворов на диаграммах слева от линии ликвидуса и область растворения аморфного компонента в аморфной фазе

[‡] В данной работе мы ограничимся рассмотрением только термотропных жидкокристаллических систем. Фазовые равновесия для лиотропных жидкокристаллических систем достаточно подробно описаны в работе⁴⁴.

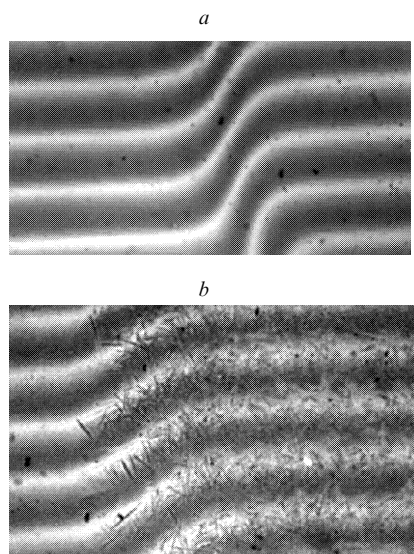


Рис. 2. Концентрационные профили системы ЦП ($M_w = 5.1 \cdot 10^4$) – ПДМС ($M_w = 1.8 \cdot 10^3$) выше (a) и ниже (b) температуры изотропизации ЦП. Время диффузии 4 мин.⁴³

кристаллического или жидкокристаллического компонента (область под линией ликвидуса).

При этом во всех случаях по обе стороны от межфазной границы устанавливаются концентрации растворов, соответствующие составам сосуществующих фаз. Таким образом, проводя процессы взаимодиффузии при различных температурах и определяя в каждом случае составы сосуществующих фаз, можно получить необходимую информацию для построения диаграммы фазового состояния.

Следует иметь в виду, что в системах, характеризующихся достаточно высокой диффузионной подвижностью компонентов ($10^{-10} < D < 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) описанные измерения выполняются *in situ*, что позволяет на современных диффузиометрах⁴⁵ получать диаграмму фазового состояния за очень небольшие промежутки времени.

Для систем с низкой трансляционной подвижностью компонентов ($D < 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) этапы формирования диффузионной зоны и исследования распределения концентрации в ней, как правило, разделены по температуре и времени. Например, процесс взаимодиффузии в таких системах (чаще всего это системы полимер(1)–полимер(2)) обычно проводится при высоких температурах ($T \geq T_g + 50^\circ$; T_g — температура стеклования) достаточно длительное время. Затем следуют стадии закалки градиентной структуры, препарирования образца и исследования концентрационного профиля. При соблюдении этих условий измеренные концентрационные профили и найденные составы сосуществующих фаз следует относить к температуре отжига исследуемой системы.

Другой способ проведения эксперимента связан с изучением набухания. Этот метод, названный в практике исследования фазовых равновесий «методом ограниченного набухания»,²⁵ рекомендуется для определения «правой ветви бинадальи».²⁸ Однако в традиционном варианте (весовое или объемное определение равновесной степени набухания¹ с последующим расчетом состава образца) его можно применять лишь в случае строго ограниченного набухания, т.е. когда левая ветвь диаграммы действительно отсутствует. Это, естественно, требует проведения специальных предварительных измерений не только кинетики набухания полимера, но и одновременного определения состава жидкости, в которой происходит набухание. Только при условии, что в процессе набухания состав жидкости остается неизменным,

можно использовать эти измерения для построения фрагмента бинадальной кривой. При этом следует экспериментально убедиться, что определяемая для одного и того же образца степень набухания воспроизводится при движении вдоль оси температур. Во всех остальных случаях этот метод можно рекомендовать только как предварительный.

В третью группу входят полумпирические расчетные методы. В их основе лежат не прямые экспериментальные данные по фазовому распаду системы, а информация о концентрационной зависимости термодинамических характеристик растворов, экстраполяция которых позволяет оценить положение бинадальной или спинодальной кривых. Наибольшее распространение среди этих методов нашли методы измерения избыточного светорассеяния,²³ расчетов термодинамической поправки ($\partial \ln a_i / \partial \ln \phi_i$, где a_i — активности компонентов, ϕ_i — их объемные концентрации) в экспериментах по само- и взаимодиффузии^{31, 46, 47} или эффективного параметра взаимодействия по данным обращенной газовой хроматографии.^{1, 48}

Большинство из перечисленных выше методов в сочетании с дифференциальной сканирующей калориметрией,^{24, 49} статической сорбцией,⁵⁰ релаксационной спектроскопией,^{51, 52} рентгеновским микроанализом,³⁹ электронной и атомно-силовой микроскопией,⁵³ фотоэлектронной спектроскопией⁵⁴ используются для изучения фазовой структуры и состава смесей полимеров. Специфика этих исследований связана не столько с особенностями организации опытов или интерпретации получаемых результатов, сколько с определением положения фигуративной точки исследуемого образца на температурно-концентрационном поле диаграммы фазового состояния.

Приведем в качестве примера данные по структурно-морфологическому исследованию смесей поливинилхлорида (ПВХ) и полиметилметакрилата (ПММА), полученных разными методами: через общий растворитель, полимеризацией метилметакрилата в ПВХ, экструзией и прессованием.^{55, 56} Заметим, что все исследования фазовой структуры этих материалов проводили либо при комнатной температуре — статическая сорбция тетрагидрофурана и рентгеновский микроанализ, либо в режиме непрерывного нагревания для определения температур стеклования и реологических параметров при температурах выше их температуры текучести.

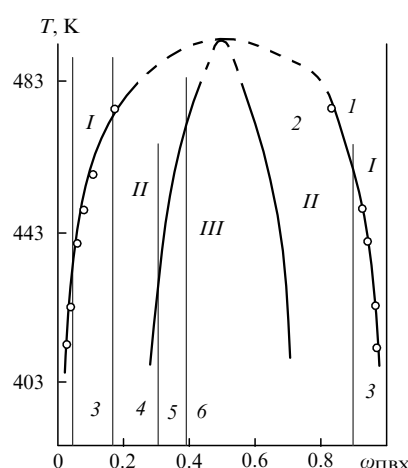


Рис. 3. Диаграмма фазового состояния системы ПВХ – ПММА. I — бинадаль, 2 — спинодаль; вертикальные линии соответствуют пределам совместимости для смесей, полученных разными методами: экструзией (3), прессованием (4), через общий растворитель (5), полимеризацией метилметакрилата в ПВХ (6).^{50, 57–59} (I — однофазный раствор, II — метастабильная область, III — область лабильных растворов.)

Результаты измерений обобщены на рис. 3 (ω — весовая концентрация) в виде изоконцентрационных линий на температурно-концентрационном поле диаграммы фазового состояния указанной системы, поскольку отнесение к температурам неоднозначно. Все эти линии расположены в гетерогенной метастабильной или лабильной области диаграммы,⁵⁸ а измеренные для данных смесей составы сосуществующих фаз (в работе⁵⁷ они названы границами совместимости) значительно отличаются от равновесных. Очевидно, что эти структуры нестабильны, несмотря на то что для некоторых свободная энергия смешения (точнее, свободная энергия образования данной фазовой структуры) имеет отрицательные значения и при нагревании до температур выше температуры стеклования происходит вторичный фазовый распад, изменяющий состав сосуществующих фаз и их дисперсные характеристики.

Мы уверены, что структурные методы также могут быть использованы для построения фазовых диаграмм, если будут проведены специальные исследования, подтверждающие обратимость и равновесность определяемых тем или иным способом составов сосуществующих фаз, и идентифицирована температура фазового перехода.

III. Современное состояние исследований фазовых равновесий

Как было сказано выше, особенность современного этапа в исследовании полимерных смесей состоит в стремлении получить сбалансированную, непротиворечивую информацию о фазовых равновесиях и фазовых структурах. При решении этой задачи необходимо учитывать следующие обстоятельства:

- различные группы исследователей разными методами получают экспериментально достоверную и объективную информацию о фазовой структуре и свойствах полимерных смесей;

- интерпретация полученных результатов — субъективный взгляд каждого исследователя, и на основании одних и тех же экспериментальных данных возможны различные выводы;

- анализ фазовых равновесий должен быть единым образом⁸ для всех областей фазовых диаграмм и для всех возможных типов фазовых равновесий, а не ограничиваться отдельными фрагментами пограничных кривых, иногда неопределенной фазовой природы;

- экспериментальная информация о фазовом состоянии конкретных смесей полимеров помимо прочего несет еще и информацию о термической предистории смесей, условиях приготовления, термической стабильности и реакционной способности компонентов.

Полимерные системы с аморфным расслоением, как правило, подчиняются следующим закономерностям.

1. Увеличение молекулярной массы (ММ) одного из компонентов в системах с ВКТР обычно приводит к росту критической температуры, расширению области двухфазности и смещению положения критической точки в соответствии с теорией Флори — Хаггинса (рис. 4–6). Напомним, что зависимость растворимости полимеров и олигомеров от их ММ (рис. 7) послужила исходной информацией для построения концепции «сегментальной растворимости полимеров в межфазных слоях».⁵ В работах^{14, 42, 60} показано, что изменение растворимости с изменением молекулярной массы при постоянной температуре в широком диапазоне ММ описывается линейными зависимостями в координатах $\varphi - (1/M)$

§С учетом температурных и концентрационных зависимостей, например для парных параметров взаимодействия, влияния молекулярной массы, состава сополимера и т.д.

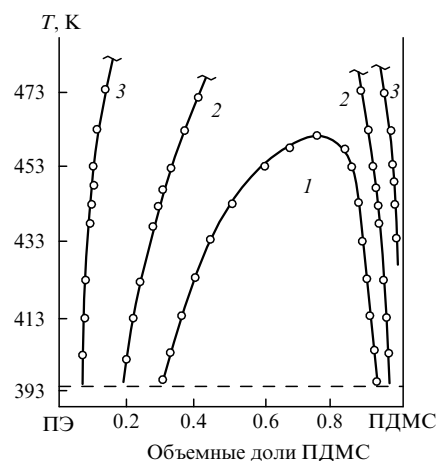


Рис. 4. Диаграммы фазового состояния⁶⁰ систем ПЭ ($5 \cdot 10^3$)–ПДМС. (Здесь и далее в скобках приведены значения M_n .) Молекулярные массы ПДМС: 1 — 310, 2 — 400; 3 — 1200.

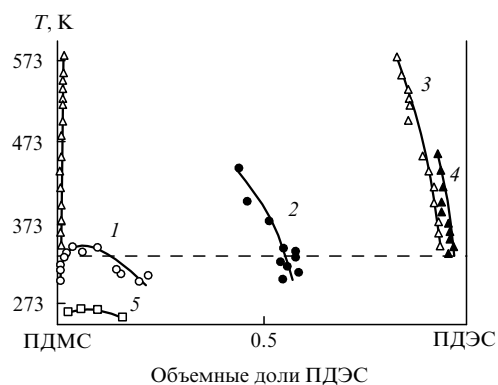


Рис. 5. Диаграммы фазового состояния систем полидиэтилсилоксан (ПДЭС) ($3 \cdot 10^5$)–ПДМС. Молекулярные массы ПДМС: 1 — $1 \cdot 10^3$; 2 — $2.5 \cdot 10^3$; 3 — $5.5 \cdot 10^3$; 4 — $8.1 \cdot 10^3$ (см.⁴²); 5 — $1 \cdot 10^4$ (см.⁶¹).

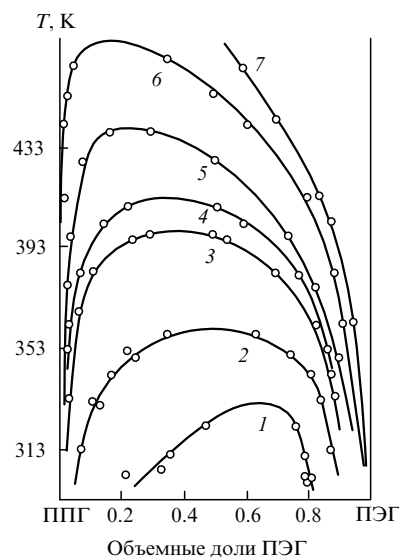


Рис. 6. Диаграмма фазового состояния систем ППГ ($1 \cdot 10^3$)–ПЭГ разных молекулярных масс.¹⁵ Молекулярные массы ПЭГ: 1 — 600, 2 — 1000, 3 — 3000, 4 — 4000, 5 — 6000, 6 — 15000.

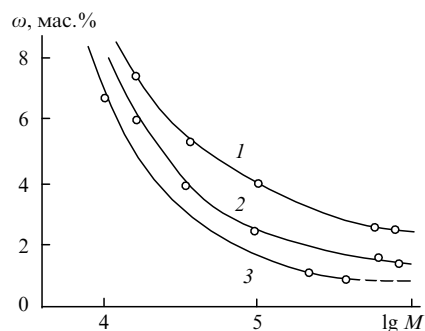


Рис. 7. Растворимость ПС в ПММА (1, 3),^{5,62} ПММА в ПС (2)⁶² как функция молекулярной массы ПММА.

(рис. 8, 9), которые, в свою очередь, могут быть использованы для определения критических ММ и составов.

Для систем с НКТР (рис. 10) эти закономерности несколько иные — с ростом молекулярной массы критическая температура уменьшается, область двухфазности расширяется, а положение критической точки смещается в сторону более высокомолекулярного компонента.

2. Для смесей статистических сополимеров с гомополимерами влияние изменения ММ согласуется с описанными выше эффектами. Изменение же состава сополимера при

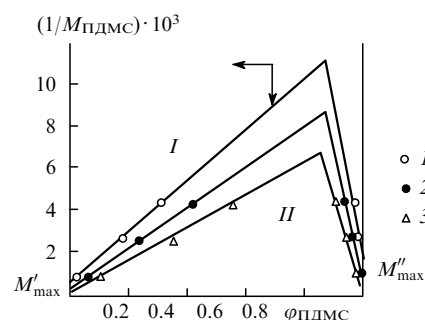


Рис. 8. Изотермические сечения бинодалей в координатах $\phi - (1/M)$ для систем ПЭ–ПДМС при 398 (1), 428 (2) и 453 К (3) (I — однофазная область, II — двухфазная область).⁶⁰

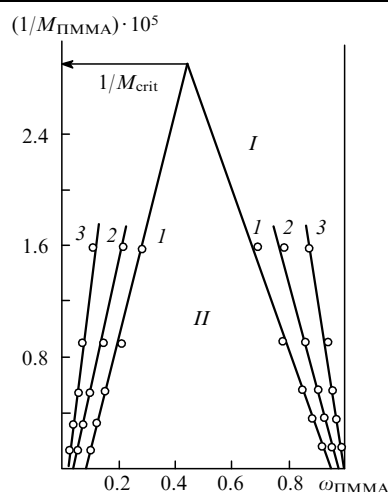


Рис. 9. Изотермические сечения бинодалей в координатах $\phi - (1/M)$ для систем ПВХ–ПММА при температурах 473 (1), 453 (2) и 433 К (3) (I — однофазная область, II — двухфазная область).⁵⁸

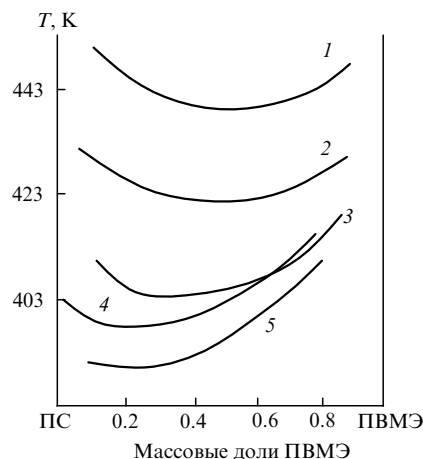


Рис. 10. Диаграммы фазового состояния систем ПС–ПВМЭ ($5.4 \cdot 10^4$).⁶³ Молекулярные массы ПС: 1 — $2 \cdot 10^4$; 2 — $3.57 \cdot 10^4$; 3 — $6.7 \cdot 10^4$; 4 — $10.6 \cdot 10^4$; 5 — $23.3 \cdot 10^4$.

постоянной ММ компонентов подчиняется единому правилу: чем ближе состав сополимера к гомополимеру (что тождественно сближению параметров растворимости сополимеров и гомополимера), тем ниже критическая температура смешения (для систем с ВКТР) и меньше область гетерогенного состояния, т.е. вся бинодаль смещается вниз по температуре при неизменном положении критической точки, например для системы полистирол (ПС) — статистические сополимеры бутадиена и стирола (СКС) (рис. 11). Следует отметить, что построение изотермических сечений бинодальных кривых позволяет, как показано на рис. 12, определять критический состав сополимеров и критическую концентрацию смеси при данной температуре и ММ компонентов. Например, в системе ПС–СКС при ММ $\approx 10^5$ и температуре 463 К критический состав сополимера, выше которого система совместима, соответствует содержанию в цепи сополимера 90 мас.% звеньев полистирола, а при 423 К — 95 мас.%.

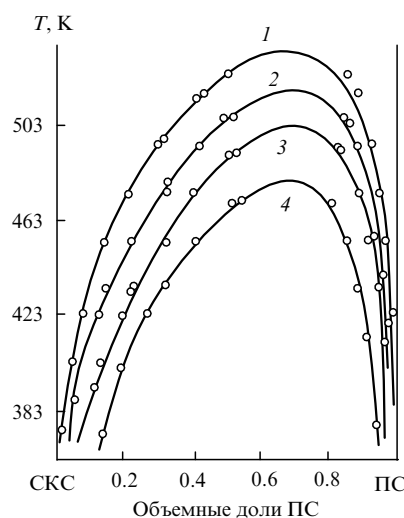


Рис. 11. Диаграммы фазового состояния систем ПС ($7.7 \cdot 10^3$)–СКС ($1.8 \cdot 10^5$).¹⁵ Состав сополимера (число звеньев стирола, %): 1 — СКС-25; 2 — СКС-65; 3 — СКС-75; 4 — СКС-85.

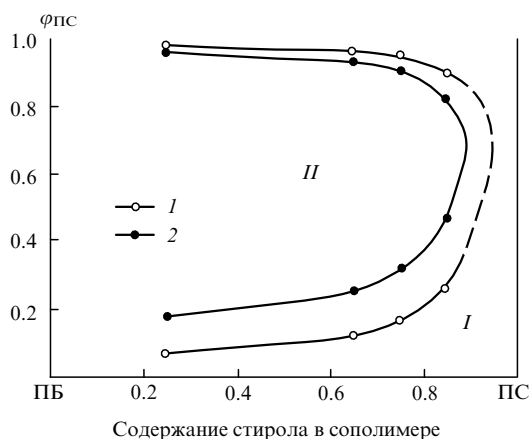


Рис. 12. Изотермические сечения бинодалей системы ПС–СКС при температуре 423 (1) и 463 К (2) в зависимости от состава сополимера (I — однофазная область, II — двухфазная область).

3. При формировании в одном из компонентов сетки пространственных связей область двухфазного состояния увеличивается, ветвь бинодали, соответствующая растворимости золь-фракции, смещается к оси линейного гомополимера и при высоких степенях конверсии вырождается, а ВКТР оказывается в области термодеструкции материала.^{64, 65}

В то же время в литературе описан ряд систем, которые не подчиняются этим закономерностям. Так, в системе ПММА–полиэтиленгликоль (ПЭГ) (рис. 13) с увеличением молекулярной массы ПЭГ, в отличие от ситуации в случае полипропиленгликоля (ППГ) (рис. 14), растворимость увеличивается, несмотря на то что это система с ВКТР. При ММ (ПЭГ) > 3 · 10³ ВКТР становится ниже температуры плавления ПЭГ, а купол бинодали оказывается под линией ликвидуса высокомолекулярного ПЭГ. При этом положение критической точки, как и положено, смещается в среднюю область составов. Следует отметить, что для той же системы, но с другим соотношением ММ компонентов в работах^{22, 67} приведена диаграмма с сосуществующими бинодалью и

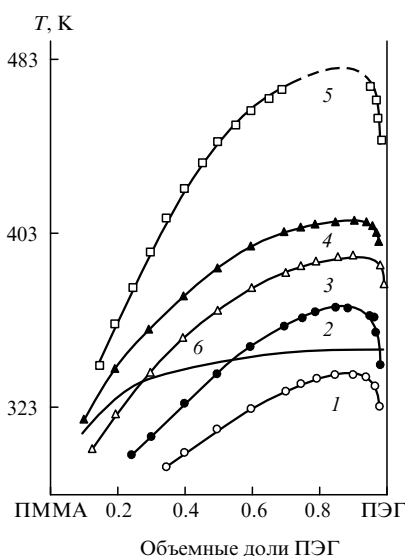


Рис. 13. Диаграммы фазового состояния⁶⁶ систем ПММА (2 · 10⁵)–ПЭГ: 1 — ПЭГ-600; 2 — ПЭГ-400; 3 — тетраэтиленгликоль; 4 — триэтиленгликоль; 5 — этиленгликоль; 6 — линия ликвидуса ПЭГ (2 · 10⁴).

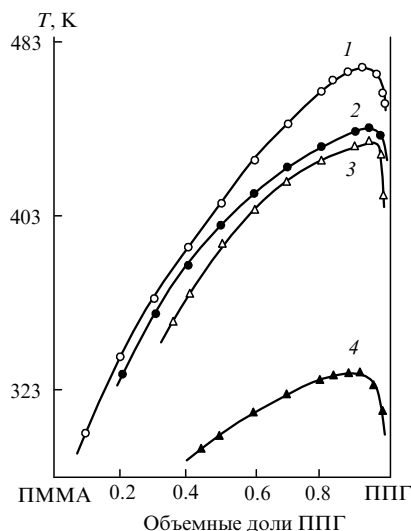


Рис. 14. Диаграммы фазового состояния⁶⁶ системы ПММА (2 · 10⁵)–ППГ различных молекулярных масс. Молекулярные массы ППГ: 1 — 2025, 2 — 1200, 3 — 1025, 4 — 425.

линией ликвидуса (рис. 15). Подобное поведение не является спецификой этих систем. Аналогичные результаты описаны в работах^{14, 68, 69} для систем статистические сополимеры акрилонитрила и бутадиена (СКН)–олигоэфиракрилаты (ОЭА), ПВХ–ОЭА, полиэтилен (ПЭ)–предельные спирты соответственно. Для всех этих систем получены необычные зависимости изотермических сечений диаграмм фазовых состояний от ММ компонентов. Как видно из рис. 16, при числе (*n*) метиленовых групп в углеводородном радикале, равном 10, система полиизопрен (ПИ)–олигоэфиракрилат полностью совместима, а при *n* > 15 система вновь становится частично совместимой. Этот эффект следует связывать с влиянием концевых групп на параметр растворимости олигомеров.

В качестве других примеров аномального поведения полимер-полимерных систем можно привести существенные расхождения в значениях ВКТР (рис. 17) при сохранении критической концентрации; наличие в одной и той же температурно-концентрационной области двух критических температур (ПВХ–ПММА, рис. 18; поливинилметилэфир (ПВМЭ)–ПС, рис. 10, 19; расплав ПЭ–полиизобутилен)^{60, 73} существенные различия в виде бинодальной кривой в области, близкой к критической температуре (ПС–

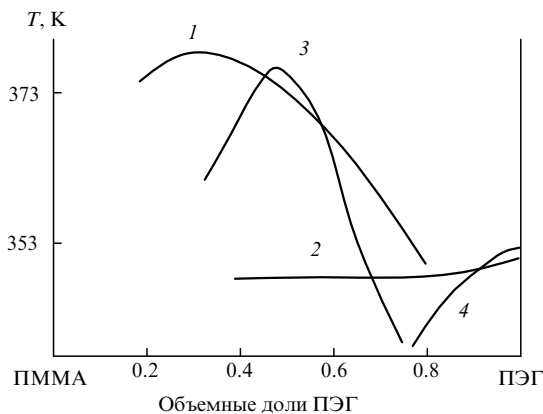


Рис. 15. Диаграммы фазового состояния системы ПММА–ПЭГ. 1, 3 — бинодаль; 2, 4 — линии ликвидуса. (Кривые 1, 2 (см.²²), кривые 3, 4 (см.⁶⁷).)

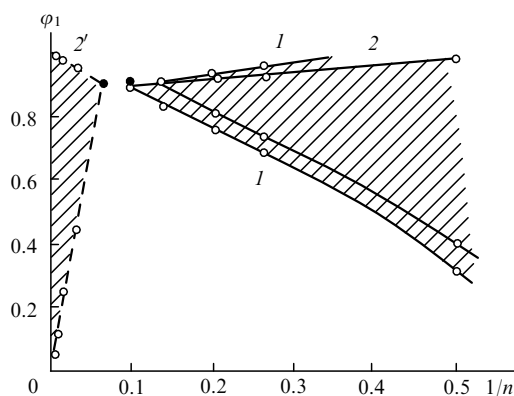


Рис. 16. Изотермические сечения бинодалей⁷⁰ систем *цис*-ПИ – *n*-метилметакрилаты (1, 2) и *цис*-ПИ – низкомолекулярный ПЭ (2') при температурах 313 К (1) и 323 К (2, 2') (ϕ_1 — растворимость низкомолекулярного компонента). Темные точки — значения ВКТР, рассчитанные по уравнению (1).

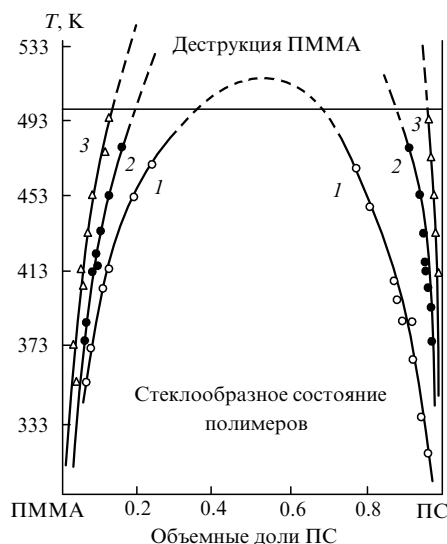


Рис. 17. Диаграммы фазового состояния системы ПММА – ПС (800).¹⁵ Молекулярные массы ПММА: 1 — $1.5 \cdot 10^3$, 2 — $3.3 \cdot 10^4$, 3 — $8.9 \cdot 10^4$.

ПИ),^{74, 75} и, наконец, независимость критической концентрации от молекулярной массы компонентов при сохранении нормальной зависимости критической температуры в системе поликарбонат (ПК)–эпоксидные олигомеры (ЭО) (рис. 20).⁷⁶

Результаты исследований полимерных систем, содержащих кристаллизующиеся компоненты, также нередко противоречивы. Как правило, для систем полимер–растворитель кривые ликвидуса, полученные разными авторами с помощью разных экспериментальных методов, совпадают или близки друг другу,^{77, 78} при этом наблюдается удовлетворительное количественное согласие в депрессиях температур плавления в широкой области составов для гомологического ряда растворителей (рис. 21).⁷⁹ При переходе к системам полимер–полимер количественное согласие в депрессиях температур плавления исчезает, даже если используются экстраполяции к равновесным температурам плавления.^{24, 80–82} К сожалению, в большинстве публикаций приводятся первичные экспериментальные данные по кривым ликвидуса, а не равновесные температуры плавления,²⁴ кроме того, эти измерения нередко абсолютизируются и

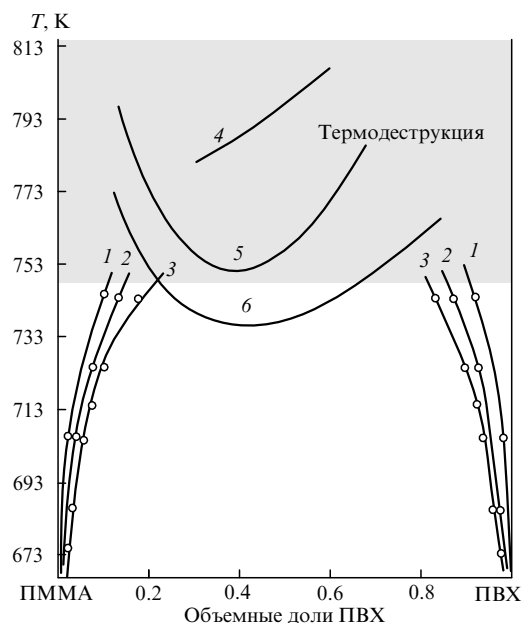


Рис. 18. Диаграммы фазовых состояний системы ПВХ – ПММА следующих молекулярных масс: $1.4 \cdot 10^5$ – $7.3 \cdot 10^5$ (1), $1.4 \cdot 10^5$ – $3 \cdot 10^5$ (2), $1.4 \cdot 10^5$ – $1.9 \cdot 10^5$ (3); $1.6 \cdot 10^4$ – $8 \cdot 10^4$ (4); $5.5 \cdot 10^4$ – $8 \cdot 10^4$ (5); $5.5 \cdot 10^4$ – $6 \cdot 10^4$ (6). Кривые 1–3 (см.⁵⁵), 4–6 (см.⁷¹).

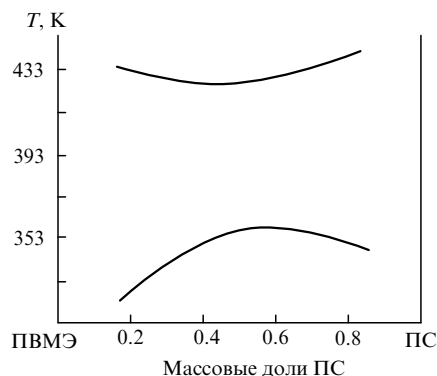


Рис. 19. Диаграммы фазовых состояний системы ПС ($3.7 \cdot 10^4$) – ПВМЭ ($4.6 \cdot 10^4$).⁷²

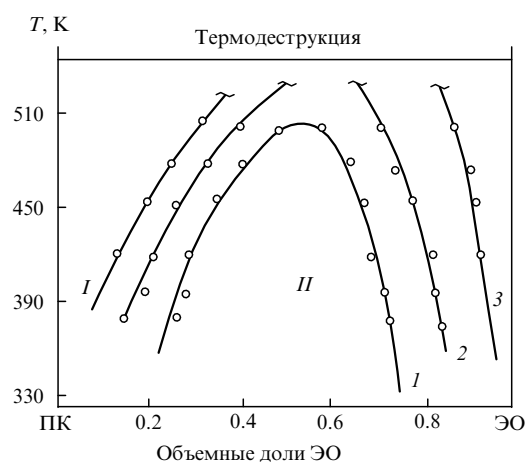


Рис. 20. Диаграммы фазовых состояний системы ПК–ЭО.⁷⁶ Молекулярные массы ЭО: 1 — 380; 2 — 600; 3 — 2750 (I — однофазная область, II — двухфазная область).

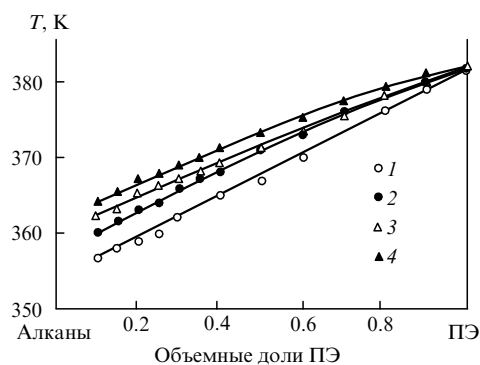


Рис. 21. Депрессии температуры плавления ПЭ ($3 \cdot 10^4$) в присутствии алканов: гептана (1), декана (2), тридекана (3), гексадекана (4).⁷⁹

считаются наиболее подходящими для расчета параметров парного взаимодействия (χ) компонентов.^{83, 84}

На рис. 22 представлены фрагменты диаграмм кристаллического равновесия системы ПММА – ПЭГ. Видно, что во всех случаях наблюдается падение температуры плавления, как это и следует из общих термодинамических соотношений.^{85, 86} Однако наблюдаемые разными авторами депрессии температуры плавления существенно различаются. Так, в работе⁶⁷ установлено, что при изменении состава на 20% депрессия достигает 10–15 град, тогда как в работах^{22, 87, 88} она оказалась равна 1–5 град. Оценки χ , полученные по этим данным в рамках подхода Ниши и Вонга,⁸⁴ демонстрируют разброс от -5.0 до -0.5 , что, естественно, нельзя игнорировать.

Те же проблемы встанут и при анализе данных жидкокристаллического (ЖК) равновесия смесей термотропных полимеров. В качестве примера на рис. 23 представлены данные для смесей полидиметилсилоксана (ПДМС) с циклолинейными силоксанами (ЦП).⁴⁰ Интересно, что депрессия температуры изотропизации (ΔT_{iso}) существенно превышает депрессию температуры плавления (ΔT_m): в представленной на рисунке системе $\Delta T_m \approx 5^\circ$, а $\Delta T_{iso} \approx 30^\circ$ при том же содержании аморфного ПДМС.

К сложным равновесиям (рис. 24) с участием ЖК-компонентов, претерпевающих мезоморфный переход, относится равновесие в системе полибутилтерефталат (ПБТФ) – ЖК-полиэфир (ПЭФ).⁴¹ В настоящее время практически не обсуждается проблема равновесного мезоморфного перехода, т.е. неявно предполагается, что мезоморфный компонент пере-

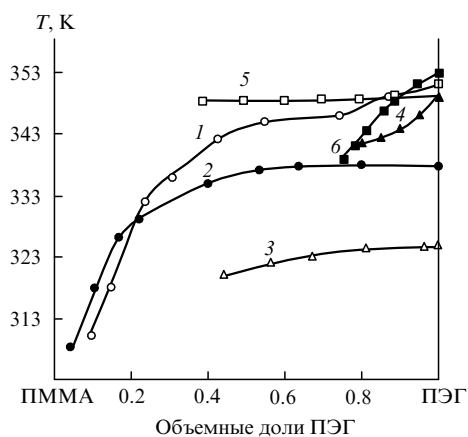


Рис. 22. Кривые депрессии температуры плавления ПЭГ в смеси с ПММА по данным разных авторов: (1, 2),⁸⁸ (3),⁸⁷ (4),⁸⁹ (5),²² (6).⁶⁷

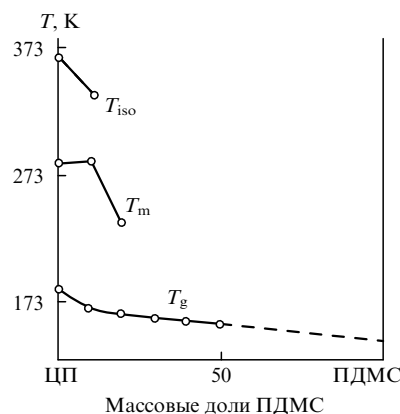


Рис. 23. Диаграмма фазового состояния системы ЦП ($4.4 \cdot 10^4$) – ПДМС (600).⁴⁰

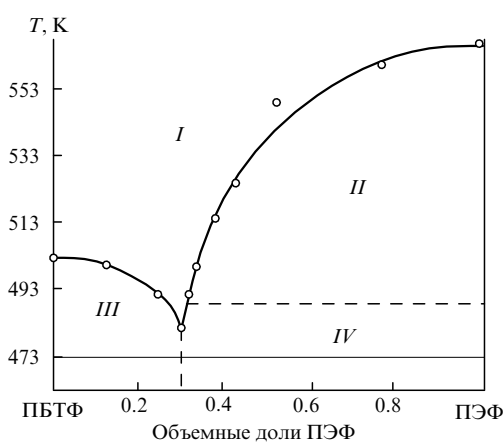


Рис. 24. Диаграмма фазового состояния системы ПБТФ – ПЭФ.⁴¹ I — область изотропных растворов; II — область жидкокристаллического состояния ПЭФ; III и IV — области кристаллического состояния ПБТФ и ПЭФ соответственно.

ходит в ЖК-фазу полностью. Однако это допущение требует структурного доказательства.

Поскольку все описанное выше разнообразие в фазовом поведении смесей полимеров является скорее правилом, чем исключением, возникает вопрос: возможно ли получение сбалансированной общей картины фазовых равновесий в рамках существующих физико-химических представлений и какие допущения, параметры и/или условия необходимо ввести дополнительно, чтобы получить информацию о равновесном и неравновесном состоянии составов сосуществующих фаз.

IV. Теоретический анализ

Несмотря на существование нескольких теорий растворов полимеров, мы считаем возможным использовать простейшую и наиболее распространенную из них — теорию Флори – Хаггинса в ее классическом варианте.⁹⁰ Причин для этого несколько. Во-первых, как показано в работах^{6, 12}, она обладает не худшей предсказательной силой, чем новая теория Флори, теории Пригожина – Паттерсона, Санчеса – Лакомба и новая теория Хаггинса. Во-вторых, исходные посылы этой теории просты и очевидны. В третьих, мы убеждены в том, что в ней заложен большой потенциал еще не раскрытых возможностей.

Напомним, что теория Флори–Хаггинса в приложении к полимер-полимерным системам дает следующие выражения^{91–93} для свободной энергии смешения[†]

$$\Delta G_m = RT \left[\frac{\varphi_1 \ln(\varphi_1)}{r_1} + \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right],$$

химических потенциалов компонентов

$$\Delta \mu_1 = RT \left[\frac{\ln(\varphi_1)}{r_1} + \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \varphi_2 + \chi \varphi_2^2 \right],$$

$$\Delta \mu_2 = RT \left[\frac{\ln(\varphi_2)}{r_2} + \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \varphi_1 + \chi \varphi_1^2 \right],$$

параметров критических точек

$$\chi_{\text{crit}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2,$$

$$\varphi_{2,\text{crit}} = \frac{\sqrt{r_1}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}},$$

спинодальных концентраций

$$\frac{1}{r_1 \varphi_{1,s}} + \frac{1}{r_2 \varphi_{2,s}} - 2\chi = 0,$$

депрессий температур плавления^{77,84}

$$\Delta T_m = \frac{\Delta \mu_{2,\text{cr}} T_m^\circ}{\Delta H_m}$$

и изотропизации⁹⁴

$$\Delta T_{\text{iso}} = \frac{\Delta \mu_{2,\text{meso}} T_{\text{meso}}^\circ}{\Delta H_{\text{meso}}},$$

где: ΔG_m — мольная свободная энергия смешения системы, φ_1 , φ_2 — объемные концентрации компонентов, r_1 , r_2 — отношения мольных объемов к объему сравнения, примерно равные степени полимеризации компонентов, χ — парный параметр взаимодействия, $\Delta \mu_1$, $\Delta \mu_2$ — химические потенциалы компонентов в аморфном состоянии, χ_{crit} , $\varphi_{2,\text{crit}}$ — параметры критической точки, $\varphi_{1,s}$, $\varphi_{2,s}$ — спинодальные концентрации, ΔT_m — депрессия температуры плавления, T_m° — температура плавления чистого компонента, ΔH_m — энтальпия плавления, $\Delta \mu_{2,\text{cr}}$ — химический потенциал кристаллизующегося компонента в кристаллическом состоянии, ΔT_{iso} — депрессия температуры изотропизации, T_{iso}° — температура изотропизации чистого компонента, ΔH_{meso} — энтальпия мезоморфного перехода, $\Delta \mu_{2,\text{meso}}$ — химический потенциал компонента в жидкокристаллическом состоянии.

Из этих уравнений можно сделать следующие выводы:

— депрессия температуры изотропизации при равенстве химических потенциалов и одинаковых температурах фазовых переходов чистого компонента будет больше депрессии температуры плавления $\Delta T_{\text{iso}} = \Delta T_m \Delta H_m / \Delta H_{\text{meso}}$;

— положение критической точки всегда определяется соотношением молекулярных масс; поэтому по экспериментально определенным положениям критической точки можно рассчитывать молекулярную массу одного компонента, если известна масса другого;

— использование этой теории дает возможность анализировать область истинных растворов с точки зрения существования флуктуаций концентрации — кластеров в понимании Цимма и Ландберга.^{95–97}

[†] Все термодинамические потенциалы являются избыточными относительно стандартного состояния — чистых компонентов.

$$\frac{G_{11}}{v_1} = -(1 - \varphi_1) \left[\frac{\partial(a_1/\varphi_1)}{\partial a_1} \right] - 1,$$

$$\frac{G_{11}}{v_1} = \frac{1}{\varphi_1} \left[\frac{1}{\varphi_1(1/r_1\varphi_1 + 1/r_2\varphi_2 - 2\chi)} - 1 \right],$$

$$N_c = \frac{\varphi_1 G_{11}}{v_1} + 1 = \frac{1}{\varphi_1(1/r_1\varphi_1 + 1/r_2\varphi_2 - 2\chi)},$$

где G_{11}/v_1 — интеграл кластеризации, N_c — число молекул в кластере.

Видно, что величина интеграла кластеризации определяется близостью к спинодальной кривой. Это позволяет дополнить традиционные диаграммы фазового состояния зонами вблизи бинодальных кривых, где следует ожидать появления гетерофазных флуктуаций и кластерных структур.⁹⁸ Прямым доказательством существования подобных образований являются данные, полученные методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (рис. 25).³²

Диаграммы фазового состояния содержат в себе информацию не только о температурно-концентрационных областях существования фаз, о взаимной растворимости компонентов, соотношении между дисперсной фазой и дисперсионной средой, с их помощью получают информацию о термодинамических параметрах взаимодействия, в частности о парном параметре взаимодействия.

В качестве примера на рис. 26 представлена температурная зависимость параметра χ для системы ПММА–ПЭГ.

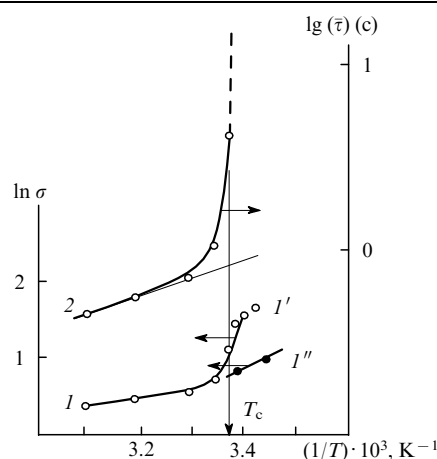


Рис. 25. Температурные зависимости параметра ширины спектра (σ) коэффициентов самодиффузии (I , I' , I'') и среднего времени жизни ($\bar{\tau}$) ассоциатов макромолекул (2) в системе ПС–циклогексан.³² $\varphi_{\text{ПС}} = 0.15$. I' — микроасслоение, I'' — макроасслоение системы.

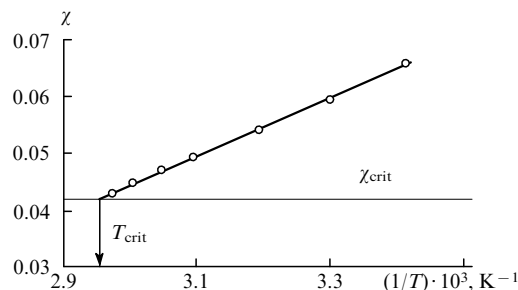


Рис. 26. Зависимость парного параметра взаимодействия от обратной температуры для системы ПММА ($2 \cdot 10^5$)–ПЭГ-600. (Диаграмма фазового состояния этой системы приведена на рис. 13.)

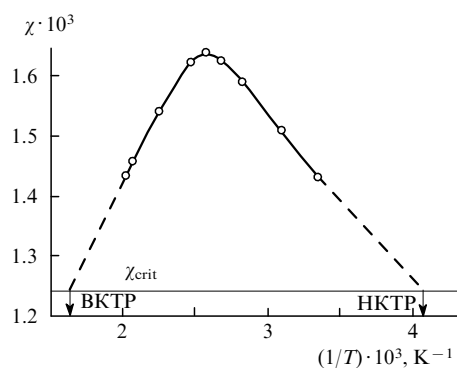


Рис. 27. Зависимость парного параметра взаимодействия¹⁰⁰ от обратной температуры для системы ПХП ($1.2 \cdot 10^5$)–СКН-26 ($2.3 \cdot 10^5$).

Видно, что для систем, характеризующихся одной критической температурой (ВКТР или НКТР), наблюдается линейная зависимость χ от $1/T$. Следовательно, можно разделить χ на энтальпийную χ_H и энтропийную χ_S составляющие,⁹⁹ а по экстраполяции к χ_{crit} оценивать критическую температуру. Для систем, имеющих две критические температуры, зависимость имеет вид, представленный на рис. 27. Для этих систем также возможна оценка значений обеих критических температур (рис. 28) экстраполяцией значений χ к χ_{crit} .

Термодинамические параметры смещения, полученные из анализа сложных равновесий, должны иметь сходные зависимости от концентрации, температуры и молекулярной массы, а если пограничные кривые разных типов пересекаются в одной точке (см., например, рис. 15, 22), они должны совпадать и по абсолютным значениям. Во многих случаях это условие не соблюдается. Так, согласно данным работы²², для системы ПММА–ПЭГ параметр χ , рассчитанный по кристаллическому равновесию в точке касания бинадаль и ликвидуса, составляет -0.584 . А по результатам работы⁶⁷ для той же системы в той же точке касания $\chi = -4.97$. Рассчитанные из данных по аморфному равновесию в тех же точках χ соответственно равны $2.7 \cdot 10^{-4}$ и $2.5 \cdot 10^{-4}$. Очевидно, что эти факты требуют более глубокого термодинамического и структурного анализа.

В работе⁶⁰ показано, что прогнозировать фазовое поведение полимерной системы можно, опираясь не только на парный параметр взаимодействия, но и на параметры рас-

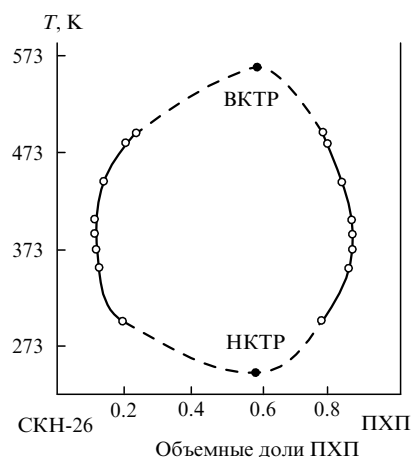


Рис. 28. Диаграмма фазового состояния¹⁰⁰ системы СКН-26 ($2.3 \cdot 10^5$)–ПХП ($1.2 \cdot 10^5$). Значения ВКТР и НКТР экстраполированы.

творимости компонентов (δ_1 и δ_2), которые связаны с χ следующим соотношением.

$$\chi = \frac{z\Delta\omega_{12}}{kT} = \frac{z(\delta_1 - \delta_2)^2}{kT}, \quad (2)$$

где z — координационное число системы, $\Delta\omega_{12}$ — обменная энергия.

По уравнению (2) можно рассчитать положение граничных кривых области взаимной растворимости данного полимерного компонента с любым другим. Для ПММА и расплава ПЭ эти области представлены на рис. 29 и 30 соответственно. Видно, что, как и следует из теории Флори–Хаггинса, чем выше молекулярная масса компонента, тем меньше гипотетическая область взаимной совместимости его с другими компонентами.

Положение фигуративной точки второго компонента, которое определяется его степенью полимеризации, параметром растворимости, природой концевых групп и мономерных звеньев, показывает, как изменяется совместимость компонентов с изменением его молекулярной массы. Такое представление данных о взаимной растворимости позволяет выявить влияние концевых групп, имеющих, как правило, иную природу по сравнению с мономерными звеньями и, соответственно, иной локальный параметр растворимости, на совместимость компонентов. С увеличением молекулярной массы их влияние становится все меньшим, и траектория движения фигуративной точки второго компонента в координатах $\delta - \lg M$ становится более полой.

Рассмотрим подробнее траектории движения фигуративных точек для ПЭГ и ППГ (рис. 29). С увеличением молеку-

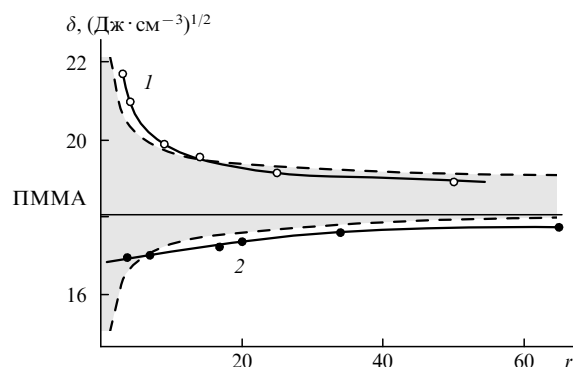


Рис. 29. Зависимость параметров растворимости ПЭГ (1) и ППГ (2) от степени полимеризации (r_1) олигогликоля.⁸⁸ Фоном выделена область совместимости с ПММА.

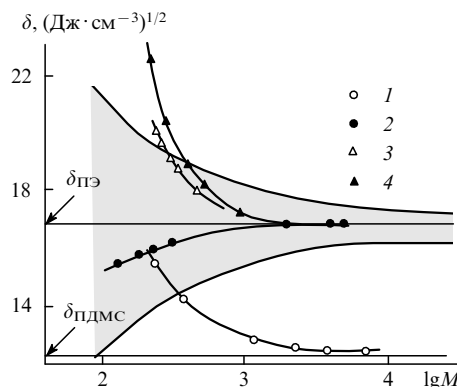


Рис. 30. Зависимость параметров растворимости ПДМС (1), предельных углеводородов (2), n -метилдендиметакрилатов (3), эфиров фталевой кислоты (4) от их ММ. Фоном выделена область полной совместимости олигомеров с полиэтиленом.⁶⁰

лярной массы ПЭГ его фигуративная точка переходит из двухфазной области в однофазную, а затем при очень высоких значениях ММ ($\sim 100\,000$) вновь в двухфазную, тогда как для ППГ эффект более простой и традиционный — фигуративная точка с ростом ММ ППГ сначала находится в однофазной области, а затем покидает ее, удаляясь все дальше и дальше по мере роста ММ. На основании этого рисунка можно предсказать, в каком направлении будет изменяться совместимость компонентов при изменении природы концевой группы полигликоля или при переходе от гомополимера к сополимерам этиленгликоля с пропиленгликолем. Аналогичный характер изменения совместимости наблюдается и в смесях ПЭ с низко- и высокомолекулярными веществами.¹⁰¹ Таким образом, информация о влиянии концевых групп на совместимость компонентов также неявно присутствует в теории полимерных растворов Флори–Хаггинса.

В заключение этого раздела отметим, что, зная температурную зависимость χ (определенную экспериментально или рассчитанную теоретически любым способом)¹² и исходное фазовое состояние компонентов, можно оценить возможные фазовые состояния в широком диапазоне температур и в полном концентрационном диапазоне. В качестве примера⁹⁴ на рис. 31 показана обобщенная диаграмма фазового состояния системы ПДМС–ЦП.

Из всего сказанного выше следуют два важных вывода.

1. Если для полимерной системы данные, полученные разными авторами и различными методами, совпадают, то можно надеяться, что полученные результаты равновесны или близки к равновесию. При этом термодинамические параметры, рассчитанные из этих данных, должны демонстрировать самосогласованное поведение в зависимости от внешних параметров и не противоречить основным теоретическим выводам.

2. Если полученные разными авторами и различными методами результаты различаются, то без дополнительных структурных и, возможно, кинетических исследований нельзя сказать, какие из полученных экспериментальных данных близки к равновесным или насколько все они далеки от равновесных. В этом случае можно только говорить о тенденциях изменения пограничных кривых. При этом термодинамические параметры исследуемых систем с одинаковой фазовой структурой могут по вполне понятным причинам не совпадать, но характер их изменения в зависимости от

внешних параметров должен быть единым. Именно это требование, по нашему мнению, является отличительной особенностью настоящего этапа исследования фазовых равновесий в полимерных системах.

Ярким примером категорического противоречия в экспериментальных данных о фазовой структуре и фазовых равновесиях служат результаты, полученные⁷¹ (см. рис. 18) для неоднократно и достаточно подробно исследованной системы ПВХ–ПММА. Видно, что «бинодали» с НКТР расположены в области активной термодеструкции ПВХ, и появление помутнения связано, вероятнее всего, с изменением химической структуры макромолекулярной цепи (образованием полиеновых последовательностей¹⁰²) и появлением газообразных продуктов деструкции. Подробно этот вопрос обсуждался в работе¹⁰³. Изменение фазового состояния системы при изменении химической природы компонентов представляет самостоятельный интерес, в настоящее время этот вопрос находится в стадии накопления экспериментальных данных и теоретической проработки.^{14, 20, 64, 104}

V. Неравновесные и метастабильные состояния

В самом общем виде неравновесное состояние любой системы, в том числе и полимерной, можно определить как отклонение от равновесия. Это отклонение можно оценивать по любому параметру: плотности, составам сосуществующих фаз, присутствию градиентов концентраций, дисперсным и межфазным характеристикам и др. Метастабильное состояние системы — частный случай неравновесного состояния, при котором фазовый распад системы заторможен или не происходит вовсе. Заметим, что расположение фигуративной точки системы в метастабильной или лабильной областях диаграммы состояния является необходимым, но не достаточным признаком для отнесения материала данного состава к метастабильному или материалу со спиновальной структурой. Более вероятно, что это начальное состояние смеси, которое определит траекторию дальнейших структурных превращений в процессе перехода системы к равновесию.^{105–107}

На этом простота и очевидность характеристики неравновесного состояния и заканчивается, поскольку для каждой конкретной исследуемой системы требуется экспериментально определить и охарактеризовать равновесное состояние и его параметры; в противном случае говорить о равновесности или неравновесности конкретного образца или материала, полученного в тех или иных условиях, невозможно.

Неравновесное состояние полимерных смесей встречается гораздо чаще, чем равновесное.¹⁰⁸ В то же время термодинамическое описание исследуемых материалов, используемое в настоящее время в физикохимии полимеров и полимерном материаловедении, основано на теориях полимерных систем, относящихся к равновесным состояниям смесей, растворов и расплавов.¹⁰⁹ Причины этого известны и обсуждаются во многих монографиях.^{14, 15, 110}

В одной из своих работ И. Пригожин¹¹⁰ так определил место равновесной термодинамики в рамках неравновесной: «Равновесная термодинамика является граничным случаем неравновесной термодинамики при потоках энергии, стремящихся к нулю». Опираясь на это мнение, мы считаем, что описание неравновесного состояния полимерных смесей возможно, но только в том случае, если время проведения эксперимента меньше времени заметного изменения структуры, т.е. меньше времени заметного изменения неравновесности смеси.³¹

В результате изучения конкретных полимерных систем различными методами устанавливаются температурная

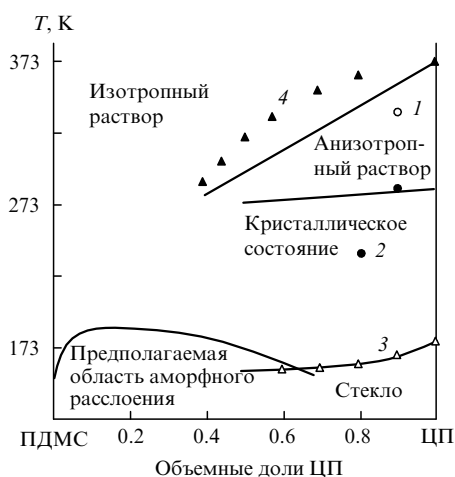


Рис. 31. Обобщенная диаграмма фазовых и физических состояний⁹⁴ системы ПДМС (600)–ЦП ($5.1 \cdot 10^4$).

Сплошные линии — расчетные кривые; точки — экспериментально определенные температуры мезоморфного перехода (1)⁴⁰ и (4),⁹⁴ кристаллизации (2)⁴⁰ и температуры стеклования (3).⁴⁰

зависимость составов сосуществующих фаз, структура и морфология смесей, рассчитываются термодинамические потенциалы смешения. Очевидно, что для сравнения и выявления возможных противоречий в экспериментальных данных необходимо, чтобы сравниваемые термодинамические величины имели одинаковый физический смысл. С этой целью в работе¹⁰⁰ при интерпретации результатов мы придерживались следующих последовательностей.

1. Фазовые диаграммы → расчет температурной зависимости парных параметров взаимодействия → построение обобщенной диаграммы → расчет концентрационной зависимости свободной энергии смешения.

2. Изотермы сорбции общего растворителя → определение химического потенциала полимерного компонента → расчет парциальных свободных энергии чистых полимеров и их смесей → расчет свободной энергии смешения полимерной смеси конкретного состава и технологической предистории.

3. Фазовая структура → определение составов сосуществующих фаз (по данным рентгеноспектрального анализа) → определение среднего размера дисперсной фазы и ее распределения по размерам → расчет межфазной поверхностной энергии → расчет полной свободной энергии конкретного образца.

Таким образом, вся совокупность экспериментальной информации сводится к единой сравнимой характеристике — свободной энергии смешения конкретного исследуемого объекта, обладающего конкретной технологической предисторией.

На рис. 32 представлена диаграмма фазового состояния системы полихлоропропен (ПХП)–СКН-18.^{100,111} Обработка этой диаграммы позволила получить температурную зависимость парного параметра взаимодействия и концентрационную зависимость свободной энергии смешения для изотермы, соответствующей температуре проведения сорбционных измерений (рис. 33). Пунктиром обозначена линия, соединяющая свободные энергии сосуществующих фаз, т.е. свободные энергии смешения полностью равновесной двухфазной системы. Непрерывная линия, заключенная между бинодальными концентрациями, соответствует неравновесному однофазному раствору. И разница между ними — это выигрыш в энергии, который достигается при переходе из однофазного неравновесного в двухфазное равновесное состояние.

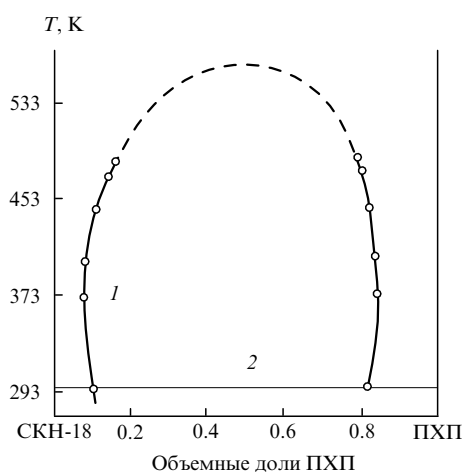


Рис. 32. Диаграмма фазового состояния¹⁵ системы ПХП ($1.2 \cdot 10^5$)–СКН-18 ($2.2 \cdot 10^5$).

1 — бинодаль, 2 — изотерма, соответствующая температуре проведения сорбционных измерений.

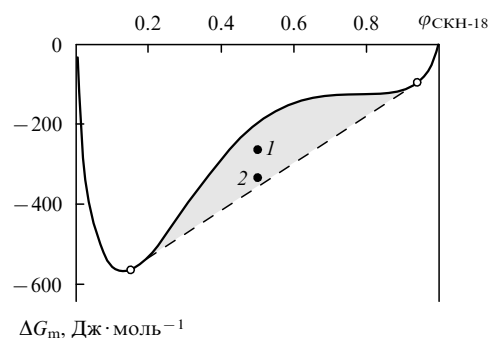


Рис. 33. Зависимость свободной энергии смешения¹¹² системы ПХП ($1.2 \cdot 10^5$)–СКН-18 ($2.2 \cdot 10^5$).

Пунктиром обозначена общая касательная. Светлые точки соответствуют составам сосуществующих фаз, темные — значениям $\Delta G_{m, \text{сорп}}$ для образцов, полученных вальцеванием (1) и через общий растворитель (2).

Традиционный термодинамический анализ изотерм сорбции¹¹³ тетрагидрофурана на смесях тех же полимеров с использованием уравнения Гиббса–Дюгема¹¹⁴ и цикла Гесса¹ позволяет получить значения свободной энергии смешения исследованных полимерных смесей (точки 1, 2 на рис. 33). Видно, что рассчитанные значения $\Delta G_{m, \text{сорп}}$ отрицательны, несмотря на то что исследованные системы гетерогенны, а экспериментально найденные значения для образцов материалов, полученных в конкретных условиях смешения полимеров, различаются по величине как между собой, так и с теоретическими значениями для равновесного и неравновесного состояний системы. Свободные энергии полимерных материалов, полученные из сорбционных измерений, располагаются внутри области, выделенной фоном, на некотором удалении от равновесного состояния.

Мы считаем возможным при наличии такой термодинамической информации характеризовать неравновесность конкретного объекта количественно, определив степень неравновесности (α) как отношение

$$\alpha = \frac{\Delta G_{\text{object}} - \Delta G_{\text{sep}}}{\Delta G - \Delta G_{\text{sep}}} \quad (3)$$

Смысл обозначений поясняется на рис. 34.

Еще раз отметим, что рассчитанная таким способом степень неравновесности характеризует всю совокупность неравновесностей (по составам, размерам частиц, состоянию межфазных границ и т.д.), приводящую к отклонению поло-

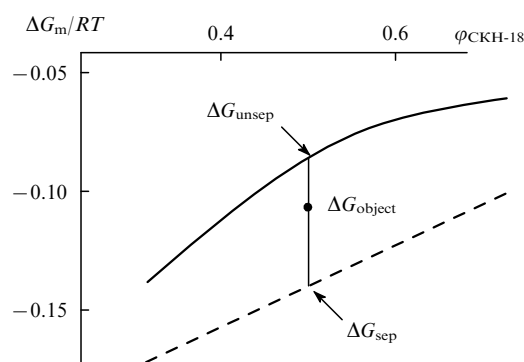


Рис. 34. Фрагмент зависимости (рис. 33) ΔG_m от состава смеси; ΔG_{sep} и ΔG_{unsep} относятся к расслоившейся и нерасслоившейся системе соответственно.

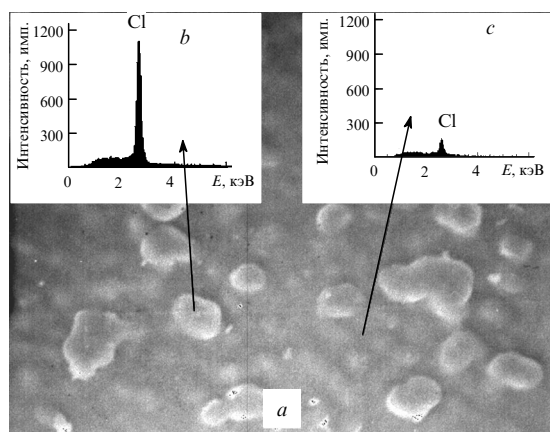


Рис. 35. Морфология поверхности низкотемпературного скола смеси ПХП ($1.2 \cdot 10^5$) – СКН-26 ($2.3 \cdot 10^5$), полученная методом сканирующей электронной микроскопии (а). На врезках показаны спектры характеристического рентгеновского излучения дисперсной фазы (b) и дисперсионной среды (с).

жения фигуративной точки образца от ее проекции на общую касательную.

Более детально причины происхождения неравновесности в данной системе были выявлены при анализе структурно-морфологической организации исследованных смесей и оценке значений межфазных поверхностных энергий.^{115, 116} Показано,¹⁰⁰ что состав сосуществующих фаз в материалах, подвергнутых сорбционным исследованиям (рис. 35), соответствует бинодальным концентрациям, образцы же различаются между собой распределением частиц по размерам. Таким образом, неравновесность для данных материалов связана с избыточной межфазной поверхностью и, соответственно, с избыточной свободной энергией Гиббса

$$\Delta G_m = \phi \Delta G' + (1 - \phi) \Delta G'' + \sigma S,$$

где $\Delta G'$, $\Delta G''$ — свободные энергии смешения каждой из фаз, ϕ — доля дисперсной фазы, σS — межфазная энергия.

При такой записи ΔG_m числитель уравнения (3) равен σS . Оценки средних размеров фаз по структурно-морфологическим и термодинамическим данным показали их удовлетворительное согласие.¹⁰⁰

Аналогичный вид неравновесности возникает и в других системах при формировании смеси полимеров через раствор в общем растворителе.

Используя описанную выше идеологию и результаты структурно-морфологического исследования, в работе¹¹² были рассчитаны свободные энергии смешения для равновесных, неравновесных и реальных систем. Как видно из рис. 36, закономерности изменения свободной энергии смешения при получении бинарной полимерной смеси из трехкомпонентного раствора аналогичны описанному выше. Используя уравнение (3), можно также количественно оценить степень неравновесности различных композиций, которая связана с избыточной свободной энергией Гиббса, локализованной в межфазных слоях сосуществующих фаз. Обращает на себя внимание удаленность фигуративных точек конкретных образцов от неравновесной кривой. В работе¹¹² показано, что этот эффект может быть связан с энергией, затрачиваемой на образование зародышей дисперсной фазы.¹¹⁷

Более сложная ситуация возникает в системе ПВХ – ПММА. Анализ экспериментальных данных по предистории получения смесей полимеров показывает, что наибольшее расхождение результатов наблюдается при использовании в качестве общего растворителя ТГФ и метилэтилкетона. Как

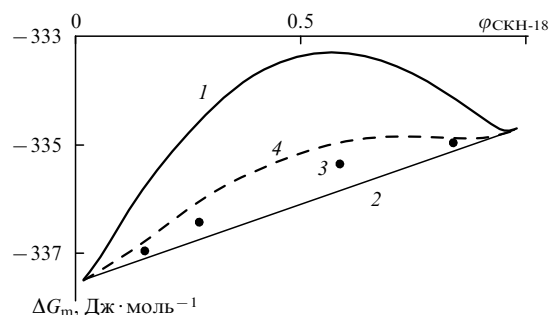


Рис. 36. Зависимость свободной энергии смешения от концентрации одного из полимеров для системы ПВХ – СКН-18 – дихлорэтан. 1 — неравновесная однофазная система; 2 — равновесная двухфазная система; 3 (точки) — свободные энергии материалов с учетом суммарной межфазной энергии; 4 — свободные энергии материалов с учетом суммарной межфазной энергии критических зародышей.

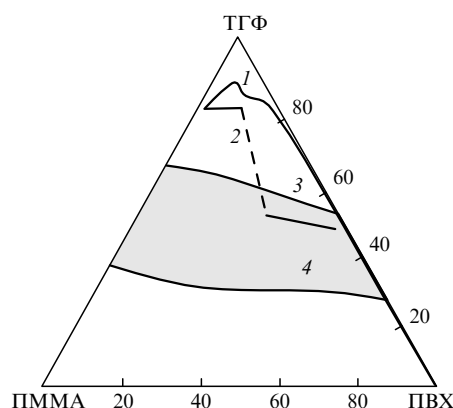


Рис. 37. Диаграмма фазовых и физических состояний¹¹⁸ системы ПВХ – ПММА – ТГФ при 293 К.

1 — бинодаль, 2 — линия стабилизации фазовой структуры, 3 — линия критической вязкости, 4 — стеклование.

показано на рис. 37, изменение состава растворов при переходе от тройной системы к бинарной приводит к формированию области стабильных фазовых структур, расположенных в средней области диаграммы фазовых состояний.¹¹⁸ Сформировавшаяся в этой области структура далее не изменяется при удалении растворителя и переходе к бинарной системе.

В таких материалах одновременно присутствуют несколько видов неравновесностей. Во-первых, отклонение составов сосуществующих фаз конкретных композиций от равновесных значений (см. рис. 3). Во-вторых, высокая дисперсность и, как следствие, большая избыточная поверхностная энергия. В-третьих, высокий избыточный свободный объем, поскольку в процессе испарения растворителя происходило стеклование системы и удаление ее на достаточно большое расстояние от температуры стеклования.

Все отмеченные виды неравновесностей наиболее ярко проявляются при приготовлении бинарной полимерной смеси с использованием общего растворителя и в значительно меньшей степени при смешении в расплаве или полимеризации мономера ММА в матрице ПВХ.

Прямые структурно-морфологические исследования^{39, 119, 120} показали, что отжиг неравновесных структур приводит к вторичному фазовому распаду, в результате которого неравновесности первого и третьего типов вырождаются. На диаграмме фазового состояния обращает на себя внимание вид бинодальной кривой в области, близкой к критической точке. Необходимо отметить, что такая «дву-

горбая» форма кривой обратима, хорошо воспроизводима, мало зависит от молекулярной массы ПММА и появляется только при использовании ограниченного круга общих растворителей.

Детальные исследования методами ИК-спектроскопии конформационных состояний макромолекулярных цепей ПВХ в растворах, расплавах и исходных порошках, полученных в различных условиях суспензионной полимеризации, показали,^{121, 122} что для ПВХ характерны три устойчивых конформационных состояния, каждое из которых характеризуется своими температурами стеклования и плавления и надмолекулярной организацией. Первое состояние обнаруживает регулярные спиральные TGTGTG-конформации изотактической последовательности цепи и длинные плоские TGTG-конформации синдиотактической конфигурации и возникает при синтезе ПВХ. Этому состоянию соответствует надмолекулярная структура типа бахромчатых мицелл. Второе состояние формируется из раствора и характеризуется короткими ТТ-последовательностями и мицеллярной складчатой морфологией. Третий (промежуточный) тип характеризуется набором конформеров первого и второго типа.

Следуя принципу независимости фазовых равновесий С.П.Папкова,²⁸ можно предположить, что «двугорбость» бинальной кривой — это проявление присутствия в системе двух конформационных состояний ПВХ, соотношение между которыми изменяется под влиянием природы сольватирующего агента.

Исходя из сказанного выше, следует учитывать новый тип неравновесности, а именно неравновесность, связанную с возможным существованием температурно-концентрационной области устойчивости конформеров макромолекулярных цепей. В этом случае появление НКТР (см. рис. 18), возможно, связано с изменением конформационного набора.

Подобный эффект изменения характера фазового равновесия под влиянием растворителя и появление ВКТР (см. рис. 19) наблюдался и в системе ПС – ПВМЭ, характеризующейся НКТР.⁶²

Такое сложное фазовое поведение характерно для многих систем, содержащих в качестве одного из компонентов ПВХ. Примерами могут служить системы: ПВХ – диоктилфталат¹⁰⁵ и ПВХ – СКН-40 – растворитель.¹²³

Наблюдается также появление псевдобинальных кривых, не воспроизводящихся в циклах нагревание – охлаждение; в некоторых работах зафиксировано появление двух температур стеклования и плавления,¹²⁴ а также отмечается влияние природы растворителя на фазовое состояние системы.¹²⁵ Интересно, что все эти аномалии связаны с положением области конформационных перестроек.

VI. Заключение

В настоящее время основные закономерности влияния молекулярно-массовых характеристик на фазовые равновесия в полимер-полимерных системах установлены и подтверждены на примере многих бинарных и трехкомпонентных систем. Описанные в оригинальных работах отклонения от этих закономерностей не опровергают их, а отражают специфику поведения тех или иных полимеров. Развитие полимерного материаловедения связано как с дальнейшим накоплением экспериментальных данных, главным образом по диаграммам фазового состояния, так и с выявлением и классификацией специфических черт поведения конкретных полимерных систем.

Мы полагаем, что для более ясного понимания всей совокупности экспериментальных и теоретических данных необходимо разделить понятия «система» и «материал». Система характеризуется фазовым равновесием и диаграммой фазового состояния, равновесными и воспроизводимыми термодинамическими параметрами, параметрами,

определяющими трансляционные характеристики, тождественностью переходной зоны сопряженных фаз и межфазной границы, минимальной межфазной поверхностью.

Материал характеризуется конкретной фазовой структурой, зависящей от термической и технологической предыстории, набором неравновесностей самого разного вида; межфазная граница является только частью переходной зоны сопряженных фаз; трансляционные характеристики, так же как и термодинамические, зависят от предыстории материала и могут изменяться во времени.

Такое разделение представляется нам необходимым и плодотворным для разработки концепции определения равновесных характеристик и степени неравновесности конкретных материалов.

С нашей точки зрения для решения проблемы неравновесных состояний бинарных и трехкомпонентных полимерных систем необходимо выполнение следующих условий.

— Исследователи должны преодолеть психологический барьер, связанный с отождествлением определяемых термодинамических параметров для конкретных материалов (теплоемкости и ее температурной зависимости, свободной энергии смешения, параметров взаимодействия) с термодинамическими параметрами равновесных систем. Так, результаты определения ΔG_m смесей полимеров из сорбционных измерений¹ или с применением метода обращенной газовой хроматографии⁴⁸ характеризуют не ΔG_m равновесного состояния, а свободную энергию смешения конкретного образца с конкретной фазовой структурой, приготовленного в конкретных условиях.

— Необходимо дальнейшее изучение механизма формирования неравновесной структурно-морфологической организации материала. Традиционно считают, что к неравновесным следует относить материалы, завершение процессов взаиморастворения или структурообразования и установление термодинамического равновесия в которых осложнено стеклованием растворов, расплавов и смесей. Однако в ряде работ^{5, 62, 118} показано, что стабилизация структурно-морфологической организации образца происходит также в высокоэластическом и в вязкотекучем состояниях, если парциальные коэффициенты трансляционной диффузии компонентов, ответственные за формирование зародышей новой фазы и их рост, достигают значений $10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

В рамках предлагаемого подхода остается целый ряд важнейших проблем, которые требуют специальных систематических исследований.

1. Для систем с аморфным равновесием наиболее важно изучить экспериментально и понять, как ведут себя составы сосуществующих фаз в области купола «двугорбых» бинальных, установить количество и положения критических точек, расположение спинодали.

2. На основании накопленного к настоящему времени экспериментального материала можно рассматривать полимер как набор устойчивых конформеров. Очевидно, что в этом случае диаграмма фазового состояния должна быть построена в другом концентрационно-температурном поле.

3. Частично кристаллические полимеры, как правило, неравновесны, прежде всего по своей надмолекулярной и фазовой структуре. Эта исходная неравновесность материала оказывает решающее влияние на определяемые термодинамические характеристики растворов и смесей полимеров и серьезно усложняет расчет термодинамических параметров смешения для систем с кристаллическим равновесием.

4. Наблюдаемое изменение положения пограничных кривых диаграмм фазового состояния в температурно-концентрационном поле при наложении механических воздействий различного типа требует интерпретации со структурной, конформационной и термодинамической точек зрения.

Фундаментальные исследования фазовых равновесий и фазовой структуры полимеров в перспективе могут быть применены к задачам прогнозирования в материаловедении, т.е. предсказаниям условий переработки, работоспособности и срока службы полимерных материалов. Однако теоретические прогнозы — это дело будущего, в настоящее время применяют полуэмпирические методы, для которых необходима лишь наиболее существенная информация о фазовых диаграммах. И одной из главных задач по-прежнему является усовершенствование методов эмпирического и полуэмпирического прогнозирования равновесного состояния полимерных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 02-03-32991).

Литература

1. А.А.Тагер. *Физикохимия полимеров*. Химия, Москва, 1978
2. Многокомпонентные полимерные системы. (Под ред. Р.Ф.Голда). Химия, Москва, 1974
3. *Polymer Blends*. (Eds E.Martuscelli, R.Palumbo, M.Kryszyewsky). Plenum, New York, 1980
4. Л.Сперлинг. *Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы*. Мир, Москва, 1984
5. В.Н.Кулезнев. *Смеси полимеров*. Химия, Москва, 1980
6. *Полимерные смеси. Т.1*. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена). Мир, Москва, 1981
7. O.Olabisi, L.M.Robeson, M.T.Shaw. *Polymer – Polymer Miscibility*. Academic Press, New York, 1979
8. Е.А.Бектуров. *Тройные полимерные системы в растворах*. Наука, Алма-Ата, 1975
9. А.Е.Нестеров, Ю.С.Липатов. *Термодинамика растворов и смесей полимеров*. Наукова думка, Киев, 1984
10. С.А.Вшивков, Е.В.Русинова, А.П.Сафронов, И.В.Зарудко, А.Л.Надольский. *Высокомолекулярные соединения*, **42A**, 1397 (2000)
11. *Structure and Properties of Multiphase Polymer Materials*. (Eds T.Araki, Q.Tran-Cong, M.Shibayama). Marcel Dekker, New York, 1998
12. *Polymer Blends*. (Eds D.R.Paul, C.V.Bucknall). Wiley-Interscience, New York, 2000
13. С.А.Вшивков, Е.В.Русинова. *Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем*. Изд-во УрГУ, Екатеринбург, 2001
14. С.М.Межиковский. *Физикохимия реакционноспособных олигомеров*. Наука, Москва, 1998
15. А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, Ю.М.Михайлов. *Диаграммы фазового состояния полимерных систем*. Янус-К, Москва, 1998
16. А.Е.Нестеров, Ю.С.Липатов. *Фазовое состояние растворов и смесей полимеров*. Наукова думка, Киев, 1987
17. I.B.Rabinovich, A.N.Mochalov, L.Ya.Tsvetkova, T.B.Khlyustova, E.M.Moseeva, V.A.Maslova. *Acta Polym.*, **34**, 482 (1983)
18. K.R.Shull, E.J.Kramer. *Macromolecules*, **23**, 4769 (1990)
19. D.G.Bucknall. Ph.D. Thesis. Imperial College, London, 1991
20. R.J.J.Williams, B.A.Rozenberg, J.-P.Pascual. *Adv. Polym. Sci.*, **128**, 95 (1997)
21. Z.Q.Cao, F.Mechin, J.-P.Pascual. *Adv. Chem. Ser.*, **252**, 177 (1996)
22. А.И.Суворова, И.С.Тюкова, А.Х.Хасанова, А.Л.Надольский. *Высокомолекулярные соединения*, **42A**, 35 (2000)
23. В.И.Кленин. *Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами*. Изд-во СГУ, Саратов, 1995
24. Ю.К.Годовский. *Теплофизика полимеров*. Химия, Москва, 1982
25. С.А.Вшивков. *Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров*. Изд-во УрГУ, Свердловск, 1991
26. В.Н.Кулезнев, Л.С.Крохина. *Успехи химии*, **42**, 1278 (1973)
27. С.П.Папков. *Физико-химические основы переработки растворов полимеров*. Химия, Москва, 1971
28. С.П.Папков. *Равновесие фаз в системе полимер – растворитель*. Химия, Москва, 1981
29. J.S.Higgins, H.C.Benoit. *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press, Oxford, 1994
30. D.G.Bucknall, V.Arrighi. In *Polymer Blends. Vol. 1*. (Eds D.R.Paul, C.V.Bucknall). Wiley-Interscience, New York, 2000. P. 349
31. А.Е.Чалых. *Высокомолекулярные соединения*, **43C**, 2304 (2001)
32. А.И.Маклаков, В.Д.Скирда, Н.Ф.Фаткуллин. *Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров*. КГУ, Казань, 1987
33. A.L.Kovarskii. *Molecular Dynamics of Additives in Polymers*. Utrecht, 1997
34. А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. *Спиновые зонды и метки в физикохимии полимеров*. Наука, Москва, 1986
35. Е.В.Ануфриева, Т.Н.Некрасова, Т.В.Шевелева, М.Г.Краковяк. *Высокомолекулярные соединения*, **36A**, 449 (1994)
36. К.С.Казанский, Г.В.Ракова, С.А.Дубровский, В.И.Кузнецов, Н.В.Антощенко. *Особенности структуры гидрогелей, образующихся при трехмерной радикальной полимеризации макроиономеров полиэтиленоксида*. Препринт. ИПХФ РАН, Черногловка, 1997
37. V.G.Kulichikhin. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **169**, 51 (1989)
38. А.Я.Малкин, А.Е.Чалых. *Диффузия и вязкость. Методы исследования*. Химия, Москва, 1979
39. А.Е.Чалых, А.Д.Алиев, А.Е.Рубцов. *Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров*. Наука, Москва, 1990
40. И.А.Волегова, Е.В.Конюхова, Ю.К.Годовский, H.Berghmans. *Высокомолекулярные соединения*, **39A**, 1492 (1997)
41. В.Г.Куличихин, Н.Н.Авдеев, А.В.Семаков, Н.А.Платэ. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1862 (1994)
42. Е.М.Чайка, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, В.С.Папков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1268 (2003)
43. Ф.А.Авгонова. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИФХ РАН, Москва, 2000
44. *Жидкокристаллические полимеры*. (Под ред. Н.А.Платэ). Химия, Москва, 1988
45. А.Е.Чалых, А.И.Загайтов, В.В.Громов, Д.П.Коротченко. *Оптический диффузиометр ОДА-2*. Препринт. ИФХ РАН, Москва, 1996
46. Р.Хаазе. *Термодинамика необратимых процессов*. Мир, Москва, 1967
47. А.Е.Чалых. *Диффузия в полимерных системах*. Химия, Москва, 1987
48. А.Е.Нестеров, Ю.С.Липатов. *Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров*. Наукова думка, Киев, 1976
49. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
50. А.А.Тагер, Т.И.Шолохович, М.В.Цилипоткина. *Высокомолекулярные соединения*, **14A**, 1423 (1972)
51. Г.М.Бартенев, А.Г.Бартенева. *Релаксационные свойства полимеров*. Химия, Москва, 1992
52. П.Г.Бабаевский, С.Г.Кулик. *Трециностойкость отвержденных полимерных композиций*. Химия, Москва, 1991
53. *Scanning Tunneling Microscopy*. (Eds H.-J.Guntherodt, R.Wiesendanger). Springer-Verlag, Berlin, 1994
54. В.И.Повстугар, В.И.Кодопов, С.С.Михайлова. *Строение и свойства поверхности полимерных материалов*. Химия, Москва, 1988
55. А.Е.Чалых, И.Н.Сапожникова. *Успехи химии*, **53**, 1827 (1984)
56. D.J.Walsh, J.G.McKeown. *Polymer*, **21**, 1330 (1980)
57. И.Н.Разинская, Б.П.Штаркман, Л.И.Батуева, Б.С.Тывес, М.Н.Шлыкова. *Высокомолекулярные соединения*, **21A**, 1852 (1979)
58. И.Н.Сапожникова. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1983
59. J.Schurer, A.de Boer, G.Challa. *Polymer*, **16**, 201 (1975)
60. А.Е.Чалых, Н.Н.Авдеев. *Высокомолекулярные соединения*, **27A**, 2467 (1985)
61. Т.М.Раджабов, Ю.Д.Шибанов, Ю.К.Годовский. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 1667 (1988)
62. А.Е.Чалых, Н.И.Прокопов, И.А.Грицкова, В.К.Герасимов. *Высокомолекулярные соединения*, **38A**, 1888 (1996)
63. J.L.Halary, J.M.Ubrich, J.M.Nunzi, L.Monnerie, R.S.Stein. *Polymer*, **25**, 956 (1984)
64. А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, А.Е.Бухтеев, А.В.Шапагин, Г.Х.Кудрякова, Т.В.Бранцева, Ю.А.Горбаткина, М.Л.Кербер. *Высокомолекулярные соединения*, **45A**, 1148 (2003)
65. С.А.Ненахов. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1977

66. А.Е.Чалых, О.В.Дементьева, В.К.Герасимов. *Высокомол. соединения*, **40А**, 815 (1998)
67. А.Б.Бурдин, А.А.Тагер. *Высокомол. соединения*, **37Б**, 850 (1995)
68. А.В.Котова, А.Е.Чалых, Н.Н.Авдеев, С.М.Межиковский. *Высокомол. соединения*, **24А**, 460 (1982)
69. A.Nakajima, H.Fujiwara, F.Namada. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **4**, 507 (1966)
70. А.Е.Чалых, Н.Н.Авдеев, А.А.Берлин, С.М.Межиковский. *Докл. АН СССР*, **238**, 893 (1978)
71. H.Jager, E.J.Vorenkamp, G.Challa. *Polym. Commun.*, **24**, 290 (1983)
72. D.D.Davis, T.K.Kwei. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **18**, 2337 (1980)
73. В.М.Андреева, И.С.Тюкова, А.А.Тагер, Н.А.Глазовская, Л.В.Зайцева. *Высокомол. соединения*, **27Б**, 526 (1985)
74. D.G.Welygan, C.M.Burns. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **11**, 339 (1973)
75. А.Е.Салых, R.R.Khasbiullin, S.Parandoosh. In *Proceedings of the 4th International Symposium on Molecular Order and Mobility in Polymer Systems*. St. Petersburg, 2002. P-119
76. А.Е.Бухтеев. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 2003
77. Л.Манделькерн. *Кристаллизация полимеров*. Химия, Москва, 1966
78. J.B.Jackson, P.J.Flory, R.Chiang. *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1906 (1963)
79. Л.Н.Мизеровский, К.В.Почивалов, В.В.Афанасьева, Н.И.Лыткина. *Хим. волокна*, **2**, 30 (2000)
80. M.Takahashi, J.Hasegawa, S.Shimono, H.Matsuda. *Netsu Sokutei*, **22**, 2 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 113849 (1995)
81. M.Takahashi, K.Umezaki, K.Fujiwara, H.Matsuda. *Netsu Sokutei*, **22**, 16 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 113850 (1995)
82. Б.Вундэрлих. *Физика макромолекул*. Т. 3. Мир, Москва, 1984
83. Е.В.Русинова, С.А.Вшивков. *Высокомол. соединения*, **45Б**, 823 (2003)
84. T.Nishi, T.T.Wang. *Macromolecules*, **8**, 909 (1975)
85. И.Пригожин, Р.Дефэй. *Химическая термодинамика*. Наука, Новосибирск, 1966
86. Я.И.Герасимов, В.А.Гейдерих. *Термодинамика растворов*. Изд-во МГУ, Москва, 1980
87. Ю.С.Липатов, В.П.Привалко, К.Д.Петренко. *Композиц. полим. материалы*, **30**, 49 (1986)
88. О.В.Дементьева. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1998
89. E.Martuscelli, G.B.Demina. In *Polymer Blends*. (Eds E.Martuscelli, R.Palumbo, M.Kryszewski). Plenum, New York, 1980. P. 101
90. P.J.Flory. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, New York, 1953
91. R.L.Scott. *J. Chem. Phys.*, **17**, 279 (1949)
92. Н.Томпа. *Polymer Solutions*. Butterworth, London, 1956
93. В.Н.Кулезнев. В кн. *Многокомпонентные полимерные системы*. (Под ред. Р.Ф.Голда). Химия, Москва, 1974. С. 10
94. В.К.Герасимов, А.Е.Чалых, А.Авгонов. *Высокомол. соединения*, **45А**, 409 (2003)
95. В.Н.Zimm. *J. Chem. Phys.*, **21**, 934 (1953)
96. В.Н.Zimm, J.L.Lundberg. *J. Phys. Chem.*, **60**, 425 (1956)
97. H.W. Starkweather. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **1**, 133 (1963)
98. Я.И.Френкель. *Кинетическая теория жидкостей*. Наука, Ленинград, 1975
99. P.J.Flory, H.Höcker. *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2258 (1971)
100. В.К.Герасимов, Н.Ф.Чугунова, А.Д.Алиев, Т.И.Чалых. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **43** (2), 133 (2000)
101. Н.Н.Авдеев. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1990
102. К.С.Минскер, С.В.Колесов, Г.Е.Зайков. *Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида*. Наука, Москва, 1982
103. А.Е.Салых, I.N.Sapozhnikova. *Acta Polym.*, **35**, 592 (1984)
104. А.Е.Чалых, З.А.Кочнова, Е.С.Жаворонок. *Высокомол. соединения*, **43А**, 2147 (2001)
105. В.Г.Чертков. Дис. канд. хим. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1987
106. А.И.Загайтов. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 2000
107. V.I.Gerasimov, S.N.Chvalun, A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov, L.A.Kazarin, A.V.Gaponenko, V.I.Mashchenko. *Russ. Polym. News*, **8**, 27 (2003)
108. L.A.Utracki. *Commercial Polymer Blends*. Chapman and Hall, London, 1998
109. А.Е.Nesterov, Y.S.Lipatov. *Thermodynamics of Polymer Blends*. Technomic, Lancaster, 1997
110. И.Пригожин. *Введение в термодинамику необратимых процессов*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1960
111. А.Е.Чалых, А.Е.Рубцов, А.Авгонов, А.Д.Алиев, В.В.Громов. *Высокомол. соединения*, **40А**, 596 (1998)
112. В.К.Герасимов, А.Е.Чалых. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **46** (1), 5 (2003)
113. Т.И.Кириллова, А.А.Тагер, Р.Ш.Френкель. *Высокомол. соединения*, **26А**, 1584 (1984)
114. А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, В.Г.Чертков. *Высокомол. соединения*, **36Б**, 2077 (1994)
115. В.Б.Бусыгин, В.Ю.Степаненко, А.Е.Чалых. *Поверхностные энергетические свойства полимеров*. Москва, 2001; деп. в ВИНТИ, № 1709-B2001
116. С.Бу. В кн. *Полимерные смеси*. Т.1. (Под ред. Д.Пола, С.Ньюмена). Мир, Москва, 1981. С. 282
117. М.Фольмер. *Кинетика образования новой фазы*. Наука, Москва, 1986
118. А.Е.Чалых, И.Н.Сапожникова, Л.И.Медведева, В.К.Герасимов. *Высокомол. соединения*, **28А**, 1895 (1986)
119. А.Д.Алиев. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИФХ АН СССР, Москва, 1984
120. А.Е.Рубцов. Дис. канд. хим. наук. ИФХ РАН, Москва, 1994
121. А.Е.Чалых, И.Н.Сапожникова, Р.А.Булгакова, Н.П.Соколова. *Высокомол. соединения*, **29А**, 1749 (1987)
122. А.Е.Чалых, И.Н.Сапожникова, Л.И.Медведева. *Докл. АН СССР*, **288**, 939 (1986)
123. Г.Х.Кудрякова, А.Е.Чалых, В.К.Герасимов, Н.Ф.Чугунова. В кн. *Структура и динамика молекулярных систем*. Т. 9. Ин-т физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа, 2002. С. 290
124. M.Theodorou, V.Jasse. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 2263 (1983)
125. А.П.Сафронов, Т.В.Сомова. *Высокомол. соединения*, **44А**, 2014 (2002)

PHASE EQUILIBRIA AND PHASE STRUCTURE OF POLYMER BLENDS

A.E.Chalykh, V.K.Gerasimov

Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)952-5308

Experimental, methodical and theoretical studies dealing with the phase equilibria and phase structure of polymer blends are generalised. General and specific features of the change in the solubility of polymers with the change in the molecular mass, copolymer composition, and three-dimensional cross-linking are described. The consequences of the effect of prehistory on the phase structure and on the non-equilibrium state of polymer blends are considered in detail.

Bibliography — 125 references.

Received 3rd July 2003