

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

1

Издательство
Мир

POLYMER BLENDS

Edited by
D. R. PAUL
The University
of Texas, Department
of Chemical Engineering,
Austin, Texas

SAYMOUR NEWMAN
Ford Motor Company,
Plastics, Paint,
and Vinyl Division,
Detroit, Michigan

VOLUME

1

Academic Press
New York · San Francisco · London
A Subsidiary
of Harcourt Brace Jovanovich,
Publishers

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

Под редакцией
Д. Пола и С. Ньюмена

В 2-х томах

1

Перевод с английского
доктора физ.-мат. наук
Ю. К. ГОДОВСКОГО

и доктора хим. наук
В. С. ПАПКОВА

Издательство «Мир»
Москва
1981

Авторы: Д. Пол, С. Краузе, И. Санчес, Т. Квей, Т. Уэнг, В. Макнайт, Ф. Караш, Дж. Фрид, С. Ву, Х. ван Оуэн, Р. Дикки, Р. Стейн, Х. Хопфенберг.

Двухтомная коллективная монография под редакцией американских ученых Д. Пола и С. Ньюмена посвящена фундаментальным принципам образования полимерных смесей, формирования их морфологии и физико-механических свойств.

В I-м томе изложены теоретические проблемы совместимости — термодинамика совместимости и фазового разделения, процессы переноса в смесях, оптические свойства. Приведен исчерпывающий обзор совместимости исследованных к настоящему времени пар полимеров.

Предназначена для специалистов, занимающихся как исследованием полимерных материалов, так и использованием их в различных областях техники, а также для преподавателей, аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Редакция литературы по химии

1807000000

20505-078
П 041(01)-81 78-81, ч. 1

© 1978, by Academic Press, Inc.

© Перевод на русский язык, «Мир», 1981.

ОТ ПЕРЕВОДЧИКОВ

Предлагаемая вниманию советского читателя двухтомная монография «Полимерные смеси» посвящена бурно развивающейся области науки о полимерах — их смесям. Необходимость в таком издании остро ощущалась на протяжении последних лет. Хотя за это время было выпущено несколько тематических сборников и монографий, в которых обсуждались отдельные аспекты совместимости полимеров и практического применения полимерных смесей, однако среди этих изданий не было книги, в которой бы столь широко и последовательно освещались основные проблемы рассматриваемой области.

Развитие представлений о совместимости полимеров довольно поучительно. Сравнительно давно было установлено, что характерной особенностью большинства полимер-полимерных систем с аморфными компонентами является их термодинамическая несовместимость, т.е. неспособность образовывать однофазные смеси. Тогда же были выяснены термодинамические причины этого — приблизительно нулевая энтропия смешения вследствие большого молекулярного веса полимеров, и в связи с этим утвердилось представление о невозможности существенного изменения свойств одного аморфного полимера при добавлении к нему другого аморфного полимера, поскольку они разделяются на две отдельные фазы. Участие же в полимерных смесях кристаллизующихся полимеров казалось еще более невероятным: если уж аморфные полимеры не удастся совместить друг с другом, то о кристаллических вообще говорить не приходится, так как кристаллизация означает не что иное, как фазовое разделение.

Такой взгляд на проблему существовал довольно долго, хотя эмпирически развивающаяся технология полимерных материалов на основе смесей полимеров давала прекрасные примеры того, как именно отсутствие совместимости позволяет создавать материалы с ценными свойствами, например ударопрочные пластики. Успехи технологии в создании смесевых полимерных материалов с заданными свойствами привели к возникновению представления о «технологической совместимости» полимеров, что послужило причиной терминологической путаницы, которая часто перерастала в смысловую.

Однако примерно с середины 60-х годов положение начало существенно изменяться. В результате теоретических и экспериментальных исследований было установлено, что термодинамическая совместимость, в том числе и с участием кристаллических полимеров, — не столь уж редкое явление. Можно назвать ряд кристаллизующихся полимеров, которые в той или иной степени совмещаются с другими полимерами. При этом имеется в виду не образование совместных кристаллов, т.е. совмещение вследствие изоморфизма, а частичное или полное растворение кристаллов одного полимера в другом. Еще более важным оказалось положение, установленное в ходе исследования смесей полимеров, а именно что во многих случаях нет необходимости в полном термо-

динамическом совмещении компонентов в полимер-полимерных системах, поскольку заданные свойства композиции часто достигаются именно благодаря тому, что система оказывается несовместимой, т.е. не в результате, а вопреки совместимости.

Таким образом, полимерные смеси стали предметом интенсивных исследований на основе современных теоретических подходов и с использованием современных методов изучения структуры и физико-механических свойств (этому в значительной мере способствовало появление и исключительно бурное развитие нового класса полимер-полимерных систем — блок-сополимеров, отличающихся от обычных смесей полимеров лишь наличием дополнительных химических связей между компонентами). Такие исследования были проведены с позиций термодинамической совместимости и особенно коллоидно-химических представлений о дисперсных системах. В результате этих работ становилось все более очевидным, что структура и свойства смесей полимеров определяются многими факторами, такими, как термодинамическое сродство компонентов, их молекулярный вес, состав смеси, степень дисперсности фаз, способность компонентов к кристаллизации и др.

Эти положения подтверждаются материалом, предложенным в данной книге. В ней на высоком научном уровне обобщены современные представления о смесях полимеров. Здесь представлены практически все основные разделы: термодинамика совместимости и фазового разделения, в том числе и кинетические аспекты разделения на фазы, морфология смесей, реологические и механические свойства гетерофазных смесей, структура и свойства систем с термодинамически совместимыми компонентами, оптические свойства, процессы переноса в смесях и межфазные явления в них. Несомненным достоинством книги является и то, что авторы не ограничиваются рассмотрением лишь теоретических проблем, а демонстрируют и широкие практические возможности, заложенные в смешении полимеров. Кстати сказать, хотя книга написана большой группой авторов, она производит довольно цельное впечатление, в чем большая заслуга редакторов американского издания.

По нашему мнению, есть все основания надеяться, что это издание будет полезно широкому кругу исследователей и практиков, имеющих дело с полимерными материалами на основе смесей полимеров.

Ю. Годовский,

В. Папков

ПРЕДИСЛОВИЕ

На различных этапах развития науки о полимерах в центре внимания исследователей оказывалась та или иная область, важная как с научной, так и с практической точки зрения. Поведение разбавленных растворов, конформационная статистика полимерных цепей, каучукоподобная эластичность, стереорегулярность, образование полимерных монокристаллов, вязкоупругое поведение — все эти аспекты, один за другим, привлекали в свое время повышенное внимание исследователей, а затем в свою очередь отходили на второй план, а ведущее положение занимали другие области этой науки. В настоящее время внимание сконцентрировано на смесях полимеров, практическая значимость которых очевидна.

Исследование физических и механических свойств смесей полимеров привело к обнаружению новых принципов, к пересмотру существовавших фундаментальных представлений и открыло новые области исследований и решения практических задач. С этой последней точки зрения смешение полимеров во многом аналогично сополимеризации как способу достижения заданных свойств путем сочетания различных химических структур. Разница состоит лишь в том, что смешение позволяет достичь этой цели физическим, а не химическим (как в случае сополимеризации) путем.

В связи с этим основной целью этого издания было показать значение полимерных смесей как новой отрасли науки о полимерах и предоставить полные данные в этой области в распоряжение ученых, занимающихся фундаментальными и прикладными исследованиями. Эта область чрезвычайно обширна, и вряд ли можно было надеяться найти автора, который единолично взялся бы решить такую задачу. Поэтому написание этой книги было поручено группе авторитетных специалистов. При этом предпринимались все усилия органически соединить воедино обзоры по отдельным проблемам, а не оставлять их в виде разрозненных трактатов. В окончательном варианте книга является плодом многочисленных дискуссий относительно тематики ее разделов и соотношения между ними.

После того как был решен вопрос о составе авторского коллектива, представленные авторами варианты каждой главы книги детально обсуждались редакторами и самими авторами и при необходимости подвергались изменениям. В некоторых случаях в окончательном варианте редакторы сочли необходимым сделать соответствующие разъясняющие примечания. В отдельных главах оказалось много перекрестных ссылок, и редакторы сознательно пошли на это, чтобы, во-первых, показать взаимосвязанность рассматриваемых проблем и, во-вторых, уменьшить степень дублирования материала. Для всей книги принята общая, хотя и довольно произвольная, номенклатура, однако в некоторых случаях оставлены термины, наиболее употребительные в данной области и наиболее понятные читателю. В книге используется как метрическая си-

стема единиц, так и система СИ, поскольку отдельные дисциплины в настоящее время все еще находятся на разных стадиях перехода к системе СИ. В связи с этим в конце книги приведена таблица коэффициентов перевода единиц для наиболее важных величин.

Термину «смеси полимеров» отвечает определение, согласно которому смесью полимеров считается любая комбинация нескольких полимеров, полученная обычными технологическими приемами. Такое широкое определение позволило включить в книгу главу Шренка и Алфрей, посвященную многослойным пленкам, и главу Пола, посвященную бикомпонентным волокнам. Поскольку блок-сополимеры были неоднократно предметом детального анализа в других публикациях, в этой книге лишь две главы посвящены этим системам («Смеси блок-сополимеров с другими полимерами» Крауса и «Межфазные добавки, способствующие совместимости полимеров в смесях» Пола). Дополнительные ссылки на эти системы можно найти в других главах.

По термодинамическим причинам большинство полимерных пар несовместимо. Тем не менее степень совместимости может изменяться в достаточно широких пределах, и, так как этот аспект поведения полимерных смесей определяет их морфологию и свойства, значительная часть книги посвящена термодинамике смесей. Написанная Краузе глава «Совместимость в системах полимер—полимер» представляет собой обстоятельный обзор и анализ имеющихся в настоящее время в литературе сведений для большого числа систем. Глава, написанная Санчесом, касается современных статистических теорий смесей с акцентом на системы с нижней критической температурой смешения. Квей и Уэнг изложили в своей главе результаты (и их анализ) экспериментальных исследований фазового разделения и фазовых границ с использованием ЯМР и других методов.

Совместимые полимеры настолько редки на практике, что редакторы решили посвятить их рассмотрению отдельную часть книги. Кроме информации о таких системах, приведенной Краузе, а также Квеем и Уэнгом, читателям предлагаются следующие главы: «Смеси, содержащие поли-ε-капролактон и аналогичные полимеры», написанную Колески, «Фазовые и релаксационные переходы в смесях в твердом состоянии» (авторы Макнайт, Караш и Фрид), «Полимерные пластификаторы», написанную Хэммером, и главу «Процессы переноса в смесях полимеров» Хопфенберга и Пола.

Вторым, наряду с термодинамикой, краеугольным камнем, часто определяющим сложную структуру несовместимых фаз, можно считать межфазные явления в потоках и вязкоупругое поведение многокомпонентных систем. Основные сведения по этим фундаментальным аспектам полимерных смесей суммированы в главе «Межфазная энергия, структура поверхностей и адгезия между полимерами», написанной Ву, и в главе ван Оуэна «Реология полимерных смесей и дисперсий». Аспекты этой проблемы с технологическим уклоном освещены в т. 2 в главах «Смеси полиолефинов: реология, смешение в расплаве и при-

менение» Плохоцки и «Смеси со свойствами термоэластопластов» Кресге.

Морфология смесей полимеров изменяется в очень широких пределах. Чтобы представить возможные рамки ее изменения, достаточно ознакомиться с главой Томаса и Сперлинга «Взаимопроникающие полимерные сетки» и упомянутой выше главой Кресге. Наряду с экзотическими возможностями, касающимися дисперсии фаз, размеров, формы и взаиморасположения элементов, как это описано в главе Пола «Волокна из смесей полимеров», возможно появление еще более тонких эффектов в смесях с кристаллическими полимерами вследствие связанности кристаллических и аморфных фаз. Такие эффекты описаны в главе Стейна «Оптические свойства смесей полимеров». В ней рассмотрены специальные методики исследования взаиморасположения макромолекул на субмикроскопическом уровне; разобраны также основные принципы, позволяющие понять особенности оптических свойств смесей, важных с точки зрения технического использования.

Наряду с фазовым составом и морфологией наиболее интересным аспектом проблемы полимерных смесей являются их свойства. Модификация стеклообразных полимеров каучуками была исторически одной из первых серьезных попыток использования смесей полимеров. Такой принцип модификации особенно важен, поскольку наглядно демонстрирует, что механические свойства смесей не являются простой суммой свойств их компонентов. Постоянно растущий интерес к этой концепции отражен в главе Ньюмена «Модификация пластмасс каучуками». Более детальное теоретическое рассмотрение проблемы упрочнения для ограниченного круга систем приведено в главе Бакнэлла «Разрушение смесей полимеров». В данных главах речь идет главным образом о предельных свойствах. Поведение при малых деформациях описано в главе Дикки «Механические свойства (малые деформации) многофазных полимерных смесей».

Еще одной важной областью применения смесей является резиновая промышленность, в которой широко используется подход, основанный на суммировании свойств компонентов смеси. Глава Мак-Донела, Беренуола и Эндриса «Применение смесей эластомеров в шинах» наглядно иллюстрирует широкие области применения такого подхода. В известной степени связаны с этой тематикой и главы Хаммера «Полимерные пластификаторы» и Кресге «Смеси со свойствами термоэластопластов».

Связь свойств смесей полимеров со свойствами упрочненных композитов четко продемонстрирована в главе Дикки, касающейся механических свойств, и в главе Хопфенберга и Пола, посвященной адсорбции и проницаемости. Эта же зависимость прослеживается в главах по пленкам (Шренк и Алфрей) и волокнам (Пол) и в меньшей степени в главах Томаса и Сперлинга, а также Ньюмена.

Как видно из приведенного выше перечня глав, в них в сбалансированной форме описаны многие свойства смесей полимеров. Необычный подход, имеющий большое практическое значение, освещен в главе Эт-

кинса «Смесевые полимерные изделия с малой усадкой», в которой описано использование смесей термопластов со сшитыми стирольными полиэфирами, позволяющими контролировать объем литых изделий.

Вводная глава была написана последней, когда остальные главы уже были готовы в окончательном виде, и имела целью заполнить некоторые пробелы и определить перспективы.

Мы считали, что избранная тематика глав позволит всесторонне обсудить научные и прикладные проблемы смесей полимеров. Большой объем материала заставил нас подготовить это издание в двух томах. Мы сделали попытку равномерно распределить материал между томами и сконцентрировать главы, посвященные фундаментальным проблемам и более общим подходам, в т. 1, а более частные подходы и прикладные аспекты проблемы изложить в т. 2.

Мы ставили перед собой задачу сделать каждую главу относительно самостоятельной, с тем чтобы избавить читателя от необходимости часто обращаться к другим главам. Тем не менее определенная степень перекрывания при кооперативном подходе к книге неизбежна, хотя одновременно это позволяет изложить различные точки зрения и таким образом придать материалу более сбалансированную форму. Мы пытались также связать воедино различные главы, и частично нам это удалось сделать за счет перекрывающегося цитирования.

В подготовке этого двухтомного издания участвовал большой круг лиц. Однако нам особенно хотелось бы отметить помощь Ф. Болдуина, Дж. Барлоу, Р. Бернштейна, С. Круца, С. Дэвисона, П. Хобсона и Дж. Саундерса.

Д. Пол,
С. Ньюмен

ГЛАВА 1

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Д. Пол

D. R. Paul,

Department of Chemical Engineering,
University of Texas, Austin, Texas

Химия и технология полимеров за последние несколько десятилетий сделали исключительно большой шаг вперед главным образом благодаря разнообразию используемых химических веществ. Во-первых, получены новые полимеры, для синтеза которых использовано огромное разнообразие мономеров. Во-вторых, для создания новых полимеров и их модификации применен эффективный метод статистической сополимеризации. Наконец, разработаны методы блок-сополимеризации и привитой сополимеризации, позволяющие лучше контролировать структуру полимеров. Список новых концепций и подходов в области синтеза полимеров на этом не исчерпывается. Однако стало очевидным, что для удовлетворения все возрастающих требований к полимерам или решения ряда насущных проблем не всегда необходим синтез новых химических структур. Хотя концепция физического смешения двух или большего числа существующих полимеров для создания материала с заданными свойствами или решения определенной проблемы еще не получила столь же широкого использования, как химический подход, однако она в настоящее время вызывает повышенный интерес. Плодотворное применение этой концепции требует систематизации сведений и разработки методов, отличных от тех, которые используются при синтезе новых полимеров. Целью этой книги является рассмотрение существующих принципов создания новых полимерных материалов путем смешения полимеров. В первой части рассматриваются научные аспекты этих принципов, а во второй — иллюстрируется их конкретное использование.

Целью этой вводной главы является изложение некоторых фундаментальных положений и перспектив, которые в какой-то степени должны связать воедино различные точки зрения и подходы этой книги.

I. ТЕРМИНОЛОГИЯ

Для смесей полимеров часто используется сокращенный термин «полисмеси» или заимствованный из металлургии термин «сплавы». Можно предложить различные определения для этих или других терминов, однако границы между подобными определениями не являются четкими и не все исследователи вкладывают в эти термины один и тот же смысл. Мы не станем в этой книге вводить жесткую терминологию и будем обсуждать проблему смешения в самом широком аспекте. Ниже будут рассмотрены материалы или изделия, полученные комбинацией двух или более полимеров посредством последовательности процессов, приводящих к статистическому или упорядоченному расположению компонентов, включая и такие материалы, которые можно отнести к категории полимер-полимерных композитов (см., например, том 2, гл. 15 и часть гл. 16). Естественно, мы не будем обсуждать проблему, связанную с соединением отдельно полученных полимерных элементов изделия в конкретное конечное изделие. Привитые и блок-сополимеры, имеющие большое сходство со смесями полимеров и отличающиеся от них лишь наличием определенного числа химических связей, также не будут рассматриваться в этой книге, за исключением тех случаев, когда они являются компонентами смеси (том 2, гл. 12 и 18).

Важнейшим фактором при получении полимер-полимерных смесей или композитов является термодинамика, поскольку она определяет молекулярное состояние дисперсий, морфологию двухфазных смесей, адгезию между фазами и, следовательно, важнейшие свойства смесей и их применение. В связи с этим первые главы книги, включая и данную главу, посвящены в основном этому аспекту. Развитие термодинамических представлений в области смесей полимеров, впрочем, как и других аспектов, сдерживалось отсутствием необходимых экспериментальных подходов и теорий. Однако, как будет видно из этой и последующих глав, положение начинает существенно улучшаться в связи с интенсивными исследованиями последних лет. Одним из главных, но не единственным термодинамическим вопросом является вопрос о равновесной совместимости или растворимости двух полимерных компонентов в смеси.

Очень часто термин *совместимость* (compatibility) используется как синоним термина *растворимость* или *смешиваемость* (miscibility). Однако в технологии материалов термин «совместимость» является более широким и многозначным. Его, в частности, используют для характеристики двух материалов, являющихся несовместимыми, потому что они взаимно растворимы. В узко технологическом смысле термин «совместимость» часто используют для обозначения такого процесса, который приводит к желаемым результатам при сочетании двух материалов. Если, например, одним из материалов является полимерный пластификатор, то желательно, чтобы он полностью растворялся в другом полимере. Напротив, в случае ударопрочных материалов полная раствори-

мость в них каучукоподобных модификаторов не желательна. Вообще говоря, большинство пар полимеров не смешиваются друг с другом и в соответствии с этой терминологией являются *несовместимыми* (однако совместимых пар в действительности больше, чем предполагалось несколько лет назад). Весьма вероятно, что употребление слова «несовместимый» при характеристике полимерных смесей явилось психологическим препятствием для широкого коммерческого использования полимерных смесей. Для многих целей взаимная растворимость полимеров в смеси не только не требуется, но и является нежелательной, но адгезия между компонентами часто необходима. С термодинамической точки зрения адгезия, межфазные энергии и растворимость сложным образом связаны с силами взаимодействия между полимерами.

Проблемы растворимости компонентов в смесях полимеров были предметом обширных дискуссий и дебатов в литературе. Часто они велись вокруг вопросов о размерах фаз или доменов в конкретном исследовании или вокруг вопроса о том, на каком уровне происходит смешение — на молекулярном или сегментальном (см., например, [1, 2]). Интересно, что эти вопросы почти никогда не возникают при рассмотрении растворов низкомолекулярных соединений и, по-видимому, естественным образом должны рассматриваться при изучении смесей *макромолекул*. Аналогичное затруднение возникло много лет назад с растворами полимеров в низкомолекулярных соединениях и было преодолено после того, как появились термодинамические теории и экспериментальные результаты [3], которые показали, что такие растворы не являются какими-то необычными или уникальными, если исходить из больших размеров полимерных цепей и их конформаций.

Растворимость может быть однозначно определена лишь на основе термодинамики. До последнего времени число термодинамических методов, позволяющих критически оценивать совместимость и судить о степени взаимной растворимости полимеров в смесях, было предельно ограничено. В последнее время для количественной оценки совместимости полимеров стали использовать метод рассеяния нейтронов [4—6]. Для этого один полимер «растворяют» в другом (такая смесь может рассматриваться как смесь растворителя и растворенного полимера) и для таких «растворов» изучают рассеяние нейтронов аналогично тому, как это делается при исследовании рассеяния света растворами полимеров. Желательно, чтобы один из полимеров был дейтерирован, но это не является обязательным требованием. Интенсивность рассеяния измеряют в зависимости от концентрации растворенного полимера и угла рассеяния и последовательно анализируют с помощью известных диаграмм Зимма, используемых при обработке результатов исследования светорассеяния разбавленными растворами полимеров. Интересно отметить, что этот анализ дает конкретные значения молекулярного веса растворенного полимера, что является доказательством термодинамической растворимости в таких «растворах». Более того, было обнаружено, что радиус инерции «растворенного» полимера имеет величину,

которую можно ожидать для него в блочном состоянии или в разбавленном растворе, и аналогичную зависимость от молекулярного веса. Этот результат является первым убедительным доказательством того, что конформации в смесях полимер—полимер такие же, как и в других лучше исследованных состояниях полимеров. Этот результат позволяет предполагать также, что контакты между сегментами двух полимеров имеют более или менее статистический характер, подобно контактам полимер—растворитель [3]. Такое поведение наблюдалось лишь для смесей, обладающих единственной температурой стеклования $T_{ст}$ (например, смесь полиметилметакрилат—сополимер стирола с акрилонитрилом [7].) Для смесей, обладающих двумя температурами стеклования (например, полиметилметакрилат—поли- α -метилстирол), диаграммы Зимма свидетельствуют об отсутствии растворимости компонентов. Это является дополнительным убедительным подтверждением полезности обычного критерия одной температуры стеклования для характеристики совместимости (гл. 5). Кроме того, в этих экспериментах для смесей с совместимыми компонентами были получены важные данные о вторых вириальных коэффициентах, согласующиеся с другими наблюдениями. Все эти результаты показывают, что принципиально взаимная растворимость полимеров в смесях может быть охарактеризована с помощью обычных подходов. Кроме того, для решения вопроса, существует или не существует растворимость, нет необходимости располагать детальными сведениями об уровне, на котором происходит смешение. Однако такая информация приобретает важность в том случае, когда совместимость или взаимная растворимость в термодинамическом смысле не является полной. Поэтому можно ожидать, что метод рассеяния нейтронов окажется в будущем важным источником детальной информации о термодинамическом поведении систем полимер—полимер.

II. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

Единственным отличительным фактором при изучении термодинамики смесей полимеров по сравнению с другими системами является большой молекулярный вес обоих компонентов. Качественный термодинамический аргумент, из которого следует, что в общем случае совместимость должна редко наблюдаться в смесях полимеров, состоит в том, что энтропия смешения $\Delta S_{см}$ в выражении для свободной энергии смешения

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см} \quad (1)$$

должна быть очень малой из-за малого числа молей каждого полимера в смеси, что связано с их большим молекулярным весом. Хотя знак комбинаториальной энтропии благоприятствует смешению, но ее изменение обычно слишком мало, чтобы сделать свободную энергию сме-

шения отрицательной величиной, поскольку обычно теплота смешения $\Delta H_{см}$ положительна (по крайней мере, для неполярных систем). Это соображение является полезной отправной точкой для более детального анализа.

Теория растворов Флори—Хаггинса [3] хотя и не является адекватной для некоторых целей, представляет собой полезное первое приближение для анализа уравнения (1). Ее применение для анализа смесей полимеров детально рассмотрено в гл. 2. Эта теория приводит к следующему выражению для свободной энергии смешения полимеров А и В [см. уравнение (1) в гл. 2]:

$$\Delta G_{см} = RTV \left\{ \frac{\phi_A \ln \phi_A}{\bar{V}_A} + \frac{(1 - \phi_A) \ln (1 - \phi_A)}{\bar{V}_B} + \chi_{AB} \phi_A (1 - \phi_A) \right\}, \quad (2)$$

где ϕ_A — объемная доля полимера А, V — молярный объем i -го компонента и χ_{AB} (или χ_{AB}/V , в обозначениях гл. 2) — параметр взаимодействия, связанный с теплотой смешения, положительный для систем, смешивающихся с поглощением тепла. Первые два члена этого уравнения характеризуют комбинаториальную энтропию смешения, и каждый из них обратно пропорционален размеру или молекулярному весу компонента. В целях упрощения дальнейшего изложения целесообразно принять, что оба полимера имеют одинаковый молекулярный вес M и плотность ρ и заменить параметр взаимодействия эквивалентным выражением $2\rho/M_{кр}$, в котором $M_{кр}$ — критический молекулярный вес. Теперь уравнение (2) может быть представлено в следующем виде:

$$\Delta G_{см} = \frac{\rho VRT}{M_{кр}} \left\{ \frac{M_{кр}}{M} [\phi_A \ln \phi_A + (1 - \phi_A) \ln (1 - \phi_A)] + 2\phi_A (1 - \phi_A) \right\}. \quad (3)$$

На рис. 1.1 представлены результаты расчетов по уравнению (3) при произвольном значении множителя перед скобками. Верхняя и нижняя кривые соответствуют теплоте смешения (для нашей модели $\Delta H_{см} = \Delta G_{см}$ при $M \rightarrow \infty$) и энтропии смешения в выражении для свободной энергии при условии $M = M_{кр}$. Остальные кривые характеризуют изменение свободной энергии смешения для различных молекулярных весов, выраженных в единицах $M_{кр}$. Отчетливо видно, что свободная энергия смешения стремится к положительным значениям при увеличении молекулярного веса, как это и следует из обсуждения уравнения (1). Для некоторой области составов (когда M составляет 150% $M_{кр}$) свободная энергия смешения действительно положительна, однако она отрицательна во всей области составов, если M лишь на 25% больше $M_{кр}$. В этом последнем случае смесь состава, соответствующего точке А, характеризуется отрицательной свободной энергией смешения и, таким образом, есть основания ожидать смешения полимеров, поскольку отрицательное значение $\Delta G_{см}$ является термодинамическим условием

самопроизвольного смешения. Однако смесь, соответствующая точке А, если бы она существовала, была бы неустойчивой, поскольку она обладала бы возможностью понизить свою свободную энергию до точки В путем разделения на две фазы с составами, соответствующими конечным точкам штриховой линии. Однофазная смесь термодинамически устойчива лишь при условии

$$(\partial^2 \Delta G_{\text{см}} / \partial \phi^2)_{T, p} > 0, \quad (4)$$

что будет более подробно обсуждаться в гл. 2—4 (или см. [8, 9]). Таким образом, оказывается, что $M_{\text{кр}}$ является действительно критическим молекулярным весом [см. уравнение (3а) гл. 2], при котором это условие уже не выполняется для всех составов, как это имеет место при $M < M_{\text{кр}}$, в то время как для $M > M_{\text{кр}}$ устойчивые однофазные смеси могут существовать лишь в области предельных составов, причем эти области составов сужаются при увеличении отношения $M/M_{\text{кр}}$. Для случаев, когда $M_A \neq M_B$, кривые свободной энергии смешения не симметричны и на рис. 1.1 они будут смещены в сторону компонента с меньшим молекулярным весом. Как показано в гл. 2, параметр взаимодействия χ_{AB} (или теплота смешения) может быть определен на основании

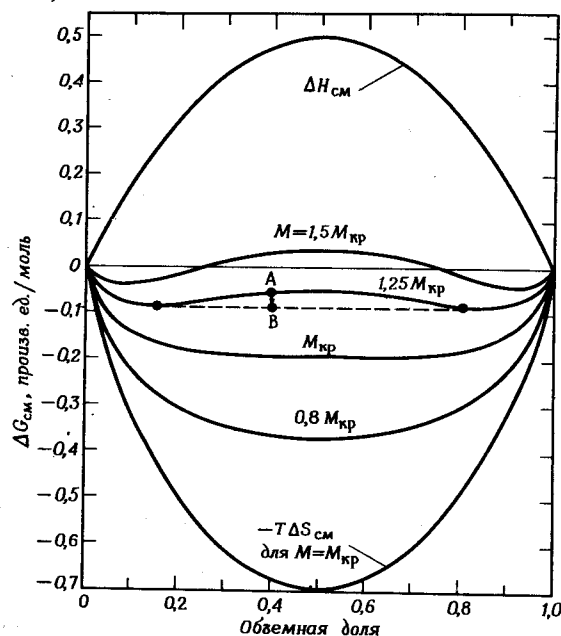


Рис. 1.1. Свободная энергия смешения и ее компоненты для полимеров А и В одинакового молекулярного веса. Кривые рассчитаны по уравнению (3).

параметров растворимости δ_A и δ_B , если компоненты относительно неполярны. Для рассмотренного выше примера на основании преобразования уравнения (12) гл. 2 можно оценить величину $M_{\text{кр}}$ для неполярных систем по соотношению

$$M_{\text{кр}} \approx 2\rho RT/(\delta_A - \delta_B)^2. \quad (5)$$

Если параметры растворимости различаются на $1,0 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$, величина $M_{\text{кр}}$ при 25°C составляет менее 1200. Однако, если полимеры отличаются в меньшей степени и разность их параметров растворимости составляет $0,1 \text{ (кал/см}^3)^{1/2}$, величина $M_{\text{кр}}$ возрастает примерно до $1,2 \cdot 10^5$ (см. табл. 2.8). Таким образом, для систем с эндотермическим эффектом смешения молекулярный вес полимера сильно влияет на совместимость полимеров. Для систем с экзотермическим эффектом смешения положение иное.

Интересно отметить, что, согласно анализу по теории Флори, основанной на уравнении состояния, для некоторых систем энтропия смешения может быть меньше комбинаториальной энтропии, входящей в уравнение (2), и даже отрицательной, если оба полимера имеют очень большой молекулярный вес [10].

III. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СОВМЕСТИМОСТЬ

В предыдущем разделе было показано, что неполярные полимеры достаточно большого молекулярного веса могут совместиться лишь при близких значениях параметров растворимости. Попытки найти пары совместимых полимеров с похожим химическим строением или с близкими значениями параметров растворимости привели к успеху лишь в нескольких случаях (если только молекулярный вес не был слишком мал), поскольку энтальпия смешения в лучшем случае близка к нулю. Однако энтальпия смешения может быть отрицательной, если существуют определенные специфические взаимодействия между полярными группами, и $\Delta G_{\text{см}}$ в этом случае будет отрицательной величиной, несмотря на малую величину энтропии смешения. Хотя эти специфические взаимодействия могут быть обусловлены различными механизмами, например диполь-дипольными взаимодействиями, однако обычно обсуждение удобно вести в терминах донорно-акцепторного взаимодействия по аналогии с образованием водородных связей. Исходя из этого можно подобрать пару полимеров, имеющих внутри цепи или в боковых привесках участки, обладающие способностью к специфическому взаимодействию, что приводит к экзотермическому эффекту при смешении. Однако необходимо помнить, что при этом наблюдается взаимодействие и между оставшими участками макромолекул, обусловленное поглощением тепла в результате дисперсионного взаимодействия или сил Ван-дер-Ваальса. Это было наглядно проиллюстрировано

данными калориметрических исследований, полученными на модельных соединениях (циклический эфир и кетон) при изучении сольватирующих эффектов между ними и поливинилхлоридом [11]. Измерялись теплоты смешения различных одно- и дихлорзамещенных углеводородов (4—6 углеродных атомов) и поливинилхлорида (ПВХ) с тетрагидрофураном (ТГФ), а также гексана с циклогексаном. Теплота смешения нелинейно зависит от состава, в то время как отношение $\Delta H_{см}/x_A x_B$ (рис. 1.2) было практически постоянным для каждой системы. При расчете молярных долей x_A и x_B учитывали два мономерных звена ПВХ. На рис. 1.2 полученные результаты приведены в зависимости от степени хлорирования углеводородов. Смесь циклогексан—гексан выбрана в качестве неполярной модельной системы для оценки вклада эндотермических тепловых эффектов в $\Delta H_{см}$ при смешении хлорированного углеводорода и ТГФ. Интересно отметить, что все данные для однозамещенных углеводородов с ТГФ попадают в одну узкую область значений, в то время как для дизамещенных—в другую такую же область. Положение атома хлора при этом не имеет значения так же, как и замещение α -водородов на метильную группу. Последнее исключает возможность образования водородных связей, часто предполагаемое в таких системах [11]. Вме-

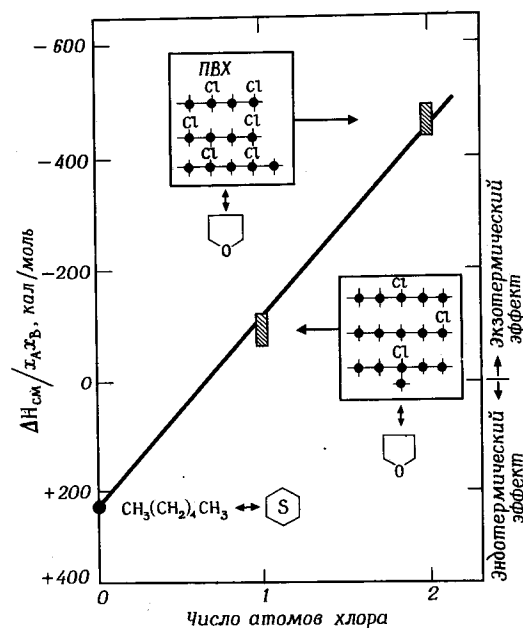


Рис. 1.2. Определенные калориметрическим методом теплоты смешения, демонстрирующие влияние специфического взаимодействия между атомами хлора в замещенных углеводородах с кислородными атомами тетрагидрофурана.

сто этого в таких системах наблюдается, по-видимому, взаимодействие между атомами хлора и кислорода и основным показателем является число этих взаимодействий. Данные рис. 1.2 лежат на одной прямой, что позволяет предположить аддитивность вкладов специфических и дисперсионных взаимодействий, т.е.

$$\Delta H_{см} = \Delta H_{см}^{дис} + N \Delta \tilde{H}_{см}^{сп}, \quad (6)$$

где N —число специфических взаимодействий (связанное с числом атомов хлора на рис. 1.2), а $\Delta \tilde{H}_{см}^{сп}$ —их интенсивность, причем она отрицательна, в то время как $\Delta H_{см}^{дис}$ положительна.

Специфические взаимодействия, продемонстрированные на рис. 1.2, объясняют, вероятно, многие примеры полной или частичной совместимости хлорированных полимеров с кислородсодержащими полимерами, например содержащими эфирные группы (см. таблицы гл. 2). Однако, как следует из уравнения (6) и рис. 1.2, число этих взаимодействий должно быть достаточным для перекрывания вклада дисперсионных взаимодействий, что в свою очередь обуславливает отрицательную или достаточно малую положительную величину теплоты смешения $H_{см}$. Кроме общего числа взаимодействующих групп и их природы, важную роль в осуществлении этих взаимодействий играет их расположение. Наглядным структурным примером этого положения является большая совместимость с ПВХ синдиотактического полиметилметакрилата по сравнению с атактическим [12].

Количественные данные относительно специфических взаимодействий ограничены. Они были бы чрезвычайно полезны для понимания совместимости в конкретных смесях, а также для подбора или создания компонентов, обладающих определенной совместимостью. Такие данные могут быть получены с помощью систематических калориметрических исследований на модельных соединениях.

Анализ известных примеров совместимости в смесях показывает, что возможность получить новую совместимую систему путем подбора соответствующих разнородных по химическому строению компонентов больше, чем путем смешения близких по химическому строению структур, как это следует из общего правила. Число совместимых полимер-полимерных систем быстро расширяется, и можно полагать, что оно будет увеличиваться и дальше при использовании этой относительно новой точки зрения на совместимость. В связи с этим очень важным является проведение тщательных количественных исследований природы специфических взаимодействий.

IV. РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И ПЕРЕХОДЫ

Выше температуры плавления металлы обычно растворимы друг в друге и растворяют некоторые другие элементы [13]. Однако растворение металлов в кристаллическом состоянии ниже температуры плавления более редко и наблюдается лишь при соблюдении требований

подобия размеров и валентности, суммированных в правилах Юм-Розери [9]. Твердые металлические сплавы могут быть одно- или двухфазными, причем каждый из таких сплавов обладает определенными преимуществами. Для смесей полимеров до сих пор не известны случаи сокристаллизации двух полимеров с образованием общей решетки. Изоморфизм сомономеров, статистически или регулярно расположенных вдоль цепи, встречается редко [14]. Очевидно, что совместимость в смесях полимеров ограничена совместимостью в аморфных фазах.

Хорошо известно, что многие растворы низкомолекулярных соединений обладают ограниченной растворимостью. Это же наблюдается и для смесей полимеров. Существуют различные причины такой ограниченной растворимости. Фазовое разделение, обсуждавшееся при рассмотрении рис. 1.1, приводит к образованию двух «жидких» фаз, причем оно весьма чувствительно к изменению температуры. На рис. 1.3 показана общая диаграмма равновесия фаз жидкость—жидкость, отражающая возможность появления как нижней критической температуры смешения (НКТС), так и верхней критической температуры смешения (ВКТС). Основные виды фазовых диаграмм рассматриваются в гл. 2—4.

До недавнего времени в литературе по смесям полимеров мало обсуждался вопрос о фазовых диаграммах таких систем, хотя существование НКТС является, очевидно, общим явлением. Некоторые системы с НКТС рассмотрены в гл. 2—4. За время, прошедшее с написания этих глав, явление НКТС обнаружено также в следующих системах [15]: поливинилиденфторид (ПВФ₂)—полиэтилметакрилат (ПЭМА); ПВФ₂—полиметилметакрилат (ПММА); ПВФ₂—полиметилакрилат; ПВФ₂—полиэтилакрилат; поли-ε-капролактон—поликарбонат.

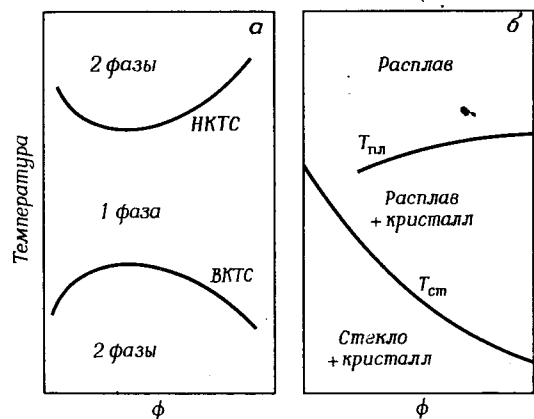


Рис. 1.3. Возможные типы фазовых диаграмм в смесях полимеров и характер переходов в них.

а — фазовая диаграмма жидкость—жидкость; б — переход из твердого состояния в жидкое.

В литературе по смесям полимеров до недавнего времени значительно больше обсуждались вопросы перехода систем из твердого состояния в жидкое ($T_{ст}$ или $T_{пл}$, эти проблемы обсуждаются в гл. 5), чем проблемы, связанные с фазовым разделением типа жидкость—жидкость. На рис. 1.3, б показан характер зависимости температур этих переходов для смеси двух совместимых полимеров, в которых не наблюдаются явления, изображенные на рис. 1.3, а. Если оба полимера аморфны, то температура стеклования $T_{ст}$ монотонно изменяется с изменением состава, как показано на рисунке. Если один из полимеров способен кристаллизироваться, его температура плавления будет несколько понижена из-за разбавления другим полимером. Можно считать, что этот полимер кристаллизуется с образованием присущей ему кристаллической решетки, а оставшаяся аморфная фаза является гомогенной смесью, состав которой несколько изменен в результате удаления из нее части кристаллизующегося компонента. Эта аморфная фаза будет находиться в каучукоподобном состоянии выше $T_{ст}$ и в стеклообразном состоянии — ниже $T_{ст}$. Хотя кристаллизация также представляет собой фазовое разделение, его природа отличается от природы фазового разделения типа жидкость—жидкость, представленного на рис. 1.3 а. Кристаллизация является одним из путей понижения свободной энергии системы по сравнению с однофазным состоянием аналогично изменению, происходящему при переходе из точки А в точку В на рис. 1.1. Однако эта система полностью стабильна относительно разделения типа жидкость—жидкость и потому обладает всеми необходимыми термодинамическими характеристиками для полного совмещения в терминах рис. 1.1. Способность системы к кристаллизации может быть подавлена небольшим нарушением регулярности цепи кристаллизующегося компонента. Избежать ее можно также, создав определенные кинетические затруднения. Хотя такое состояние является неравновесным по отношению к кристаллическому состоянию, эта однофазная система может быть равновесной по отношению к фазовому разделению жидкость—жидкость. До недавнего времени в литературе было [16, 17] мало сведений о совместимости смесей со способными к кристаллизации компонентами, вероятно, в связи с интуитивными предположениями, что наличие кристаллизации само по себе означает несовместимость и потому такие системы не представляют интереса. Однако имеет смысл рассмотреть проблему совместимости в аморфных фазах таких систем, поскольку кристаллизация, как таковая, не исключает возможности полезного использования полимерных систем, так как известно, что многие практически важные полимеры кристаллизуются.

Для некоторых систем две области фазового разделения, показанные на рис. 1.3, частично перекрываются (см., например, [15, 18]). Это значительно осложняет детальное исследование таких систем, однако не снижает практического интереса к ним.

В данном изложении центральной является исторически сложившаяся

ся концепция, что совместимыми считаются смеси полимеров, образующие однофазные системы при всех соотношениях компонентов и устойчивые ко всем типам фазовых изменений (гл. 2). Однако сейчас все очевиднее становится тот факт, что многие случаи частичной совместимости, игнорировавшиеся в прошлом, представляют значительный интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения практического использования.

V. ФАЗОВАЯ МОРФОЛОГИЯ

Как будет показано в последующих главах, двухфазные смеси могут характеризоваться различной морфологией, определяющей многие их свойства и соответственно применение. Одна из фаз может быть диспергирована в матрице другой фазы, и в этом случае свойства будут определяться главным образом фазой-матрицей. При параллельном соединении фаз в формировании свойств участвуют обе фазы пропорционально их составу в смеси, однако структура при этом оказывается анизотропной, поскольку в перпендикулярном направлении фазы расположены последовательно. Механические свойства некоторых морфологий решающим образом зависят от адгезии между фазами.

Многообещающей морфологической концепцией, позволяющей избежать некоторых отмеченных выше дилемм, является концепция, в которой предполагается, что оба полимера одновременно образуют непрерывные фазы или, другими словами, образуют *взаимопроникающие сетки* (ВПС) фаз. С этой концепцией связано представление (однако отличающееся от нее по существу) об идеализированном взаимопроникновении двух молекулярных сеток (том 2, гл. 11). ВПС могут: а) быть в значительной мере изотропными структурами; б) суммировать вклады каждой из фаз пропорционально ее содержанию; в) исключать необходимость адгезии между фазами, внутренне присущую другим морфологиям. Имеются по крайней мере два пути формирования морфологии типа ВПС: один из них связан с тщательным контролем реологических факторов процесса получения (том 2, гл. 20), а другой — с фазовым разделением гомогенной фазы по спиновальному механизму, описанному в гл. 4. Этот путь нашел практическое применение в технологии неполимерных материалов [19].

Желательно провести более детальный анализ зависимости модуля (гл. 8) или проницаемости (гл. 10) ВПС от состава и свойств компонентов. Морфология типа ВПС сложна для точного анализа; суть приближенного анализа демонстрирует рис. 1.4. Краус и Роллман [20] модифицировали один из вариантов модели Такаянаги (гл. 8), который в пределе (параметр $b \rightarrow 1$) является весьма специфической моделью ВПС. Такая ВПС представляет собой регулярную решетку кубиков, каждый из которых состоит из фаз 1 и 2 (соответственно светлый

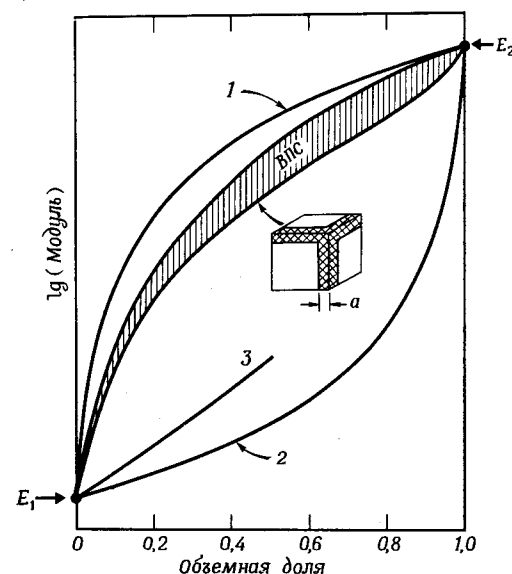


Рис. 1.4. Зависимость механического модуля от состава для смеси полимеров при различном расположении фаз. Куб представляет собой ячейку идеальной взаимопроникающей сетки (ВПС). Заштрихованная область образована верхними и нижними границами, рассчитанными для этой модели.

1 — фазы расположены параллельно; 2 — фазы расположены последовательно; 3 — одна фаза диспергирована в другой.

и темный кубики). Объемная доля фазы 2 связана с величиной a следующим соотношением: $\phi_2 = a^2(3 - 2a)$. Используя подход Такаянаги, можно приближенно определить верхнюю и нижнюю границы модуля ВПС. Полученная на основании таких расчетов область на рис. 1.4 заштрихована. Модуль реальной ВПС должен находиться внутри этой области. Для сравнения на рис. 1.4 показаны также зависимости для модуля при параллельном (кривая 1) и последовательном (кривая 2) расположении фаз, а также для структуры (кривая 3), в которой фаза 2 диспергирована в матрице 1. Интересно отметить, что модуль структуры типа ВПС во всех направлениях лишь немного ниже модуля структуры с параллельным расположением компонентов, т.е. ниже аддитивной зависимости. Отметим, что средняя арифметическая зависимость должна выражаться прямой линией.

Структуры типа ВПС позволяют достигнуть максимального одновременного вклада каждого из компонентов в общие свойства и таким путем создать смеси с уникальными свойствами.

VI. ПРИМЕНЕНИЯ

Основными направлениями практического использования смесей полимеров является получение материалов, обладающих либо уникальными свойствами, либо значительно более дешевых по сравнению с другими. Практическое использование находят как смеси на основе совместимых полимеров, например полистирол—полифениленоксид, ПВФ₂—ПММА, ПВФ₂—ПЭМА и ПВХ—нитрильные каучуки, так и на основе несовместимых, например смеси каучуков для производства шин (том 2, гл. 19 и 20) и ударопрочные пластики (том 2, гл. 12—14), а также пленки и волокна, полученные совместной экструзией (том 2, гл. 15 и 16). Свойства смесей с совместимыми и несовместимыми компонентами различаются принципиально. Их различие до некоторой степени соответствует различию свойств статистических сополимеров и блок-сополимеров.

В последних главах указано большое число областей сегодняшнего и будущего использования смесей, а также их достоинства и недостатки. Тщательный анализ таких смесей должен ответить на вопрос, какие требования с термодинамической точки зрения нужно предъявлять к компонентам для достижения необходимых качеств. Конечно в этой книге обсуждаются не все случаи применения смесей или их будущего использования. Ниже приведены примеры тех смесей, которые не рассматриваются.

Часто в ПВХ вводят небольшие добавки второго полимера для улучшения перерабатываемости. Такой же прием стали использовать в последнее время и для других полимеров (см., например, [21]). Причины улучшения перерабатываемости в результате использования этого приема в настоящее время не выяснены. Они сложны и обусловлены, по-видимому, реологическими процессами, зависящими от несовместимости или частичной совместимости этих двух полимеров. Еще одна привлекательная возможность состоит в использовании полимерных стабилизаторов для полимеров, например антиоксидантов или УФ-адсорбентов, поскольку они обеспечивают очень малую миграцию [22], подобную той, которая наблюдается для полимерных пластификаторов (том 2, гл. 17). В этом случае необходима по крайней мере частичная совместимость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kaplan D.S., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 2615 (1976).
2. Jalbert R.L., Modern Plastic Encyclopedia, Vol. 52, McGraw-Hill, New York, 1975—1976, p. 107.
3. Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry., Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
4. Kirste R.G., Lehnen B.R., Makromol. Chem., **177**, 1137 (1976).

5. Krause W.A., Kirste R.G., Haas J., Schmitt B.J., Stein D.J., Makromol. Chem., **177**, 1145 (1976).
6. Ballard D.G.H., Rayner M.G., Schelten J., Polymer, **17**, 640 (1976).
7. Stein D.J., Jung R.H., Illers K.H., Hendus H., Angew. Macromol. Chem., **36**, 89 (1974).
8. Prausnitz J.M., Molecular Thermodynamics of Fluid—Phase Equilibria, Chapter 7, Prentice—Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
9. Di Benedetto A.T., The Structure and Properties of Materials, Chapter 7, McGraw-Hill, New York, 1967.
10. Flory P.J., Eichinger B.E., Orwoll R.A., Macromolecules, **1**, 287 (1968).
11. Pouchly J., Biros J., Polym. Lett., **7**, 463 (1969).
12. Schurer J.W., deBoer A., Challa G., Polymer, **16**, 201 (1975).
13. Ralls K.M., Courtney T.H., Wulff J., Introduction to Materials Science and Engineering, Chapter 8, Wiley, New York, 1976.
14. Natta G., Allegra G., Bassi I.W., Sianesi D., Caporiccio G., Torti E., J. Polym. Sci., **A**, 4263 (1965).
15. Bernstein R.E., Cruz C.A., Paul D.R., Barlow J.W., Macromolecules, **10**, 681 (1977).
16. Imken R.L., Paul D.R., Barlow J.W., Polym. Eng. Sci., **16**, 593 (1976).
17. Paul D.R., Barlow J.W., Cruz C.A., Mohn R.N., Nassar T.R., Wahrmund D.C., Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Prepr., **37** (1), 130 (1977).
18. Kwei T.K., Patterson G.D., Wang T.T., Macromolecules, **9**, 780 (1976).
19. Cahn J.W., Trans. Metall. Soc., ALME, **242**, 166 (1968).
20. Kraus G., Rollmann K.W., in: "Multicomponent Polymer Systems", N.A.J. Platzer, ed., Vol. 99, Adv. Chem. Ser., Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971, p. 189.
21. Shih C.K., Polym. Eng. Sci., **16**, 742 (1976); J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14**, 1729 (1976).
22. Mizutani Y., Kusumoto K., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 713 (1975).

СОВМЕСТИМОСТЬ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР

C. Краузе

Sonja Krause,

Department
of Chemistry Rensselaer Polytechnic
Institute, Troy, New York

I. ВВЕДЕНИЕ

А. Предмет обзора

В этой главе выражение «совместимость полимеров» означает полную растворимость на молекулярном уровне гомополимеров или статистических сополимеров друг в друге при различных комбинациях. В связи с этим понятно, что растворимость на молекулярном уровне не обязательно связана со статистическим расположением сегментов; взаимодействие между однородными или разнородными молекулами может приводить к возникновению небольших кластеров или других нестатистических элементов расположения сегментов.

Автор не делает различий между полимерами в высокоэластическом или стеклообразном состоянии. Кристаллические полимеры рассматриваются лишь в тех случаях, когда полимер хотя бы частично остается аморфным или когда исследуется совместимость полимера в аморфном состоянии с другими полимерами. Образование смешанных кристаллов в этой главе не рассматривается. Не обсуждается также микрофазовое разделение или другие типы фазовых разделений в блок-сополимерах и смесях блок-сополимеров с другими полимерами. Таким образом, в этой главе рассмотрена с экспериментальной и теоретической точек зрения совместимость гомополимеров и статистических сополимеров в блочном состоянии и в растворе. Кратко обсуждаются существующие методы расчета совместимости, предложен еще один простой метод и обсуждены его ограничения.

Б. Литературные источники

Эта глава представляет собой расширенный вариант опубликованного ранее обзора этого же автора, посвященного совместимости полиме-

ров [1, с. 251 — 314]. Ранние работы в этой области были рассмотрены Флори [2] и Томпа [3]. Бон [4], Фиттис и Маклей [5], Вурн [6], Фрайзе [7, 8], Тиниус [9], Джерренс [10], Шмидер [11], Кориш и Пауэлл [12], Тлуста и Цилингер [13], Пазони и Димитров [14], а также Кулезнёв и Крохина [15] опубликовали обзоры, посвященные различным аспектам совместимости полимеров.

В этой главе цитируется литература, появившаяся до июня 1976 г., причем обзор литературы является, по-видимому, неполным. Из названия статей не всегда видно, что они посвящены исследованиям совместимости полимеров, что затрудняет обзор литературы в этой области.

После моего первого обзора на эту тему некоторые авторы, в частности Акияма и Кулезнёв, любезно прислали мне свои работы, которые были просмотрены при написании этой главы.

Некоторые рассмотренные статьи появились в нескольких журналах. В этих случаях ссылки даны под одним и тем же номером, поскольку они обычно относятся к одной и той же статье, опубликованной на различных языках.

В большинстве случаев, когда исследователи работали с коммерческими полимерами, удалось определить их химический состав. Имеется лишь одна работа [16], для которой однозначно не установлен состав многих из исследовавшихся в ней образцов. Эти образцы не были включены в таблицы, приведенные в данной главе.

В. Определения понятия «совместимость»

Определение совместимости как смешения на молекулярном уровне, которое используется в этой главе, является одним из многих определений этого понятия. Некоторые исследователи под совместимыми полимерами понимают такие полимеры, смеси которых обладают необходимыми свойствами. Другие исследователи совместимыми считают полимеры, в смесях которых не происходит сколько-нибудь существенного фазового разделения. Эти три определения понятия совместимости до некоторой степени взаимосвязаны, поскольку резонно предположить, что если полимеры не обладают существенной способностью к фазовому разделению при смешении и имеют при этом необходимые свойства, то смеси таких полимеров характеризуются по меньшей мере частичным смешением сегментов на микроскопическом уровне. Это означает наличие либо определенной термодинамической совместимости, либо физических ограничений, препятствующих разделению, таких, как прививка, сшивание, наличие блок-сополимеров, образование взаимопроникающих сеток (ВПС) или быстрое охлаждение смеси до температуры, при которой разделение хотя и выгодно термодинамически, но кинетически затруднено.

Многие методы, используемые в литературе для исследования совместимости полимеров, в действительности не являются методами исследования термодинамической совместимости на молекулярном уровне и потому в этой главе будут рассмотрены лишь очень кратко. К таким методам относятся исследования вязкости полимерных смесей в растворах [17—23] и в блочном состоянии [24], определение прочности, разрывного удлинения и других механических свойств смесей полимеров [25—27], термоокислительной деструкции смесей [28, 29] и плотности смесей [30, 31]. Однако совместимость полимеров можно оценить на основании адгезии между ними [32]. Некоторые из упомянутых выше свойств могут быть скоррелированы с другими свойствами смесей полимеров, а некоторые хорошо коррелируют с совместимостью или составом, при котором наблюдается фазовое разделение [27]. Для объяснения ряда результатов некоторые авторы постулировали [33] различные виды «псевдосовместимости».

Г. Экспериментальное определение совместимости

Однозначные методы исследования совместимости в системах полимер—полимер найти не просто. В блочном состоянии совместимые полимеры образуют прозрачные пленки и волокна, в которых в фазово-контрастном микроскопе при больших увеличениях или в электронном микроскопе не обнаруживают гетерогенной структуры ни при каких методах контрастирования. Кроме того, смеси совместимых полимеров должны обладать одной температурой стеклования независимо от метода исследования. Эти критерии в принципе являются однозначными критериями совместимости, однако на практике при их использовании могут возникать определенные затруднения. Во-первых, несовместимые полимеры образуют прозрачные пленки, если показатели преломления обоих полимеров одинаковы или если показатели преломления хотя и различаются, но полимеры могут образовать двухслойную пленку, которая кажется прозрачной, когда она получается испарением раствора полимеров [34]. Такие случаи не представляют особой сложности для анализа, поскольку прозрачные пленки из смесей несовместимых полимеров характеризуются двумя температурами стеклования, соответствующими температурам стеклования компонентов, если последние отличаются в достаточной степени и могут быть определены с помощью используемого метода исследования. В ряде работ при изучении прозрачных пленок были получены две температуры стеклования [35—37].

В связи с использованием в качестве критерия несовместимости наличия у смеси нескольких температур стеклования следует упомянуть о результатах, свидетельствующих о зависимости температур стеклования, определенных различными методами, от размеров фазы [38, 39]. Метод измерения динамических механических свойств позволяет, по-видимому, обнаружить меньшее содержание фазы, чем дифференциальная

калориметрия. По крайней мере одна измерительная техника — определение T_2 методом импульсного ядерного магнитного резонанса (гл. 4) — является, по-видимому, чувствительной к настолько малым гетерогенностям, что их следовало бы назвать кластерами, а не фазами в смесях, которые, согласно другим методам*, являются совместимыми, в данном случае в смеси полистирола и поливинилметилового эфира [40].

Более сложная ситуация наблюдалась экспериментально для нескольких систем полимер—полимер, которые находятся на «границе» совместимости, т.е. систем, изменение свободной энергии или движущая сила фазового разделения в которых очень малы и не всегда достаточны, для того чтобы преодолеть препятствия для фазового разделения, обусловленные высокой вязкостью в блочном состоянии смеси. Например, некоторые смеси полистирола с поливинилметилэфиром образуют прозрачные пленки с одной температурой стеклования, если их получить из раствора в толуоле, в то время как пленки, полученные из трихлорэтилена, мутные и имеют две температуры стеклования [38]. Позднее было установлено [41], что эти смеси при комнатной температуре находятся одновременно вблизи верхней и нижней критических температур смешения, так что небольшие изменения температуры или других параметров приводят к разделению на фазы. При тепловой обработке происходит разделение на фазы смеси поливинилацетат—полиметилметакрилат, которая в исходном состоянии не обнаруживает фазового разделения [42]. По крайней мере в одном случае при измерении температуры стеклования в смеси полистирола с поли-2,6-диметил-1,4-фениленовым эфиром динамический механический метод обнаружил два пика** потерь в области стеклования, в то время как методом дифференциальной сканирующей калориметрии обнаружен лишь один переход [43]. Растворы смеси хлорированного каучука и сополимера полиэтилена с винилацетатом в углеводородных растворителях и CCl_4 образуют прозрачные пленки, а растворы тех же смесей в частично хлорированных углеводородах — опалесцирующие пленки [44]. Во всех этих системах свободные энергии равновесного и неравновесного состояний, по-видимому, очень близки, и для того, чтобы решить, являются ли эти полимеры совместимыми при комнатной температуре, необходимы дополнительные исследования.

* Аналогичный вывод можно сделать на основании данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для системы поливинилхлорид—поли-ε-капролактон, описанных в гл. 9.—Прим. ред. американского издания.

** Весьма вероятно, что два пика в совместимой системе являются результатом неполного смешения при получении смесей.—Прим. ред. американского издания.

Все приведенные примеры заставляют критически относиться к любым измерениям на полимерных смесях в блочном состоянии, поскольку очень сложно определить, находится ли при этом смесь в равновесном состоянии. Обычно без доказательств предполагается, что пленка из смеси полимеров, полученная из раствора, находится в более равновесном состоянии, чем образец, полученный смешением полимеров в блочном состоянии. При тщательно проведенных исследованиях авторы обычно считают, что они работают со смесями, находящимися в равновесном состоянии, если одни и те же результаты получаются как на образцах, приготовленных из раствора, так и на образцах, полученных в смесителях и путем вальцевания, и если результаты не изменяются при циклических изменениях температуры образца.

В связи со сложностью достижения равновесных состояний для полимерных смесей в блочном состоянии некоторые исследователи изучали совместимость полимеров в растворах в присутствии общих растворителей. Совместимые полимеры в общем растворителе образуют одну прозрачную фазу, а в смеси несовместимых полимеров наблюдается фазовое разделение (по меньшей мере в концентрированных растворах). Равновесие очень легко устанавливается в очень разбавленных невязких растворах, однако достижение равновесия становится весьма проблематичным в концентрированных вязких растворах даже после выдерживания в течение многих недель и месяцев. Оказывается, что многие полимеры совместимы в очень разбавленных растворах, которые к тому же легко исследовать. Однако если два полимера несовместимы в разбавленном растворе в общем растворителе, они, как правило, несовместимы и в блочном состоянии. Таким образом, для данного ряда полимеров продемонстрировать несовместимость оказывается значительно легче, чем совместимость.

В ряде случаев на результаты измерения совместимости могут влиять физические или химические особенности полимерной смеси. Исходная смесь, например смесь полибутадиена и сополимера бутадиена со стиролом, характеризующаяся двумя температурами стеклования и являющаяся, следовательно, несовместимой в результате совместной вулканизации, превращается в совместимую смесь с одной температурой стеклования [45]. Другим примером являются смеси полистирол—этилцеллюлоза в разбавленных растворах, для которых разделение на фазы в исходном состоянии исчезает при достаточно высоких скоростях сдвига [46, 47]. Однако при последующих исследованиях было установлено [48], что обе эти фазы присутствуют и при сдвиговом течении, образуя длинные волокна [48]. Таким образом, в подвергнутых сдвиговому перемешиванию растворах определение фазового разделения вызывает значительные трудности.

В приложении к этой главе при данных о температуре стеклования полимерных смесей обычно указывается и метод их определения. Большинство используемых для этого методов хорошо известно и включает dilatометрию, различные варианты определения динамических механи-

ческих показателей, диэлектрические измерения, метод измерения температурной зависимости показателя преломления, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Надежные результаты могут быть, по-видимому, получены методом термооптического анализа ТОА [49] и прежде всего методом измерения светопропускания. Используется также метод радиотермолюминесценции, в котором полимер, облученный при низкой температуре электронами или γ -лучами, разогревается и регистрируется его люминесцирующее излучение, причем в области температуры стеклования наблюдаются характерные пики [50].

II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

A. Типы фазовых диаграмм

Термодинамическая теория фазового разделения в смесях полимеров в принципе аналогична теории, используемой для описания фазового разделения в смесях низкомолекулярных соединений. Если свободную энергию смешения удастся рассчитать для всех представляющих интерес составов, то можно определить температуру, давление и состав, при которых смесь представляет собой стабильную однофазную систему, т.е. совместимую систему. В этом случае можно рассчитать не только составы, при которых смесь разделяется на отдельные фазы (нестабильные составы), но и те составы, при которых смесь в отсутствие воздействий может находиться в однофазном равновесном состоянии или претерпевать фазовые разделения (метастабильные составы). Расчетные фазовые диаграммы для двухкомпонентных систем, т.е. для смесей двух монодисперсных полимеров, могут иметь вид, представленный на рис. 2.1. Как видно, они могут характеризоваться либо верхней критической температурой смешения (ВКТС), либо нижней критической температурой смешения (НКТС), либо той и другой. Для реальных смесей полимеров, несмотря на то что синтетические полимеры никогда не бывают монодисперсными, фазовые диаграммы имеют аналогичный, хотя и несколько трансформированный вид, за исключением случая, показанного на рис. 2.1, в. Кроме того, для смесей некоторых полимеров, таких, как полистирол—полибутадиен [51] в присутствии растворителя, и для смеси олигомеров стирола и изопрена в отсутствие растворителя [52] могут наблюдаться диаграммы с двумя пиками (рис. 2.2). В смесях, характеризующихся положительной (эндотермический эффект) теплотой и положительной энтропией смешения, обычно наблюдается ВКТС, а в смесях с отрицательной (экзотермический эффект) теплотой и энтропией смешения — НКТС.

Изучение метастабильных состояний в смесях низкомолекулярных соединений, как правило, исключительно сложно ввиду очень быстрого их разделения на две фазы [53], в то время как в очень вязких полиме-

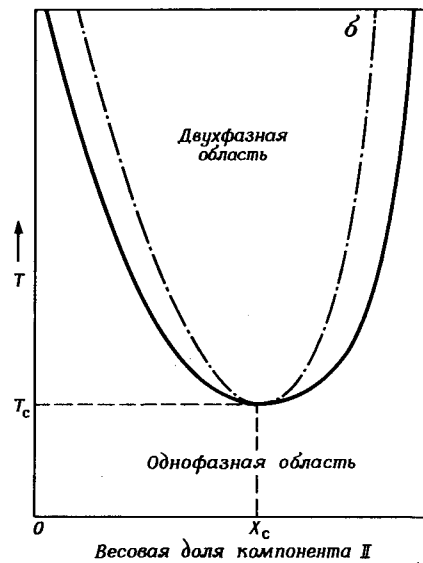
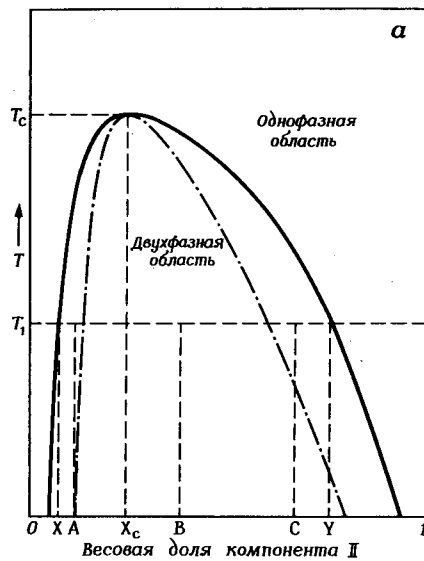
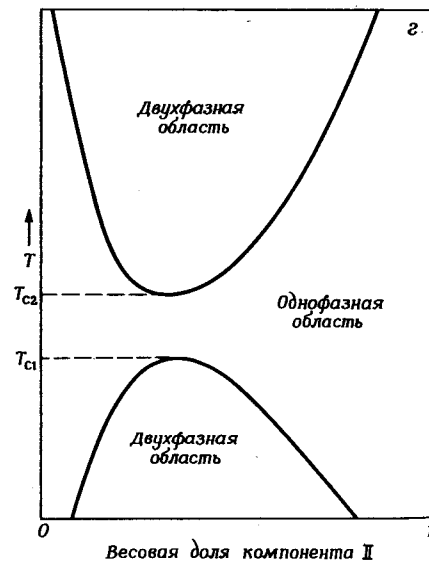
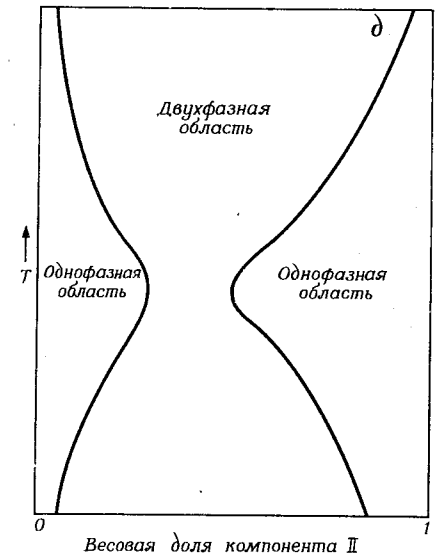


Рис. 2.1. Фазовые диаграммы различных смесей как функция температуры.

а—смесь с ВКТС (сплошная линия—бинодаль, штрихпунктирная линия—спинодаль); *б*—смесь с НКТС (сплошная линия—бинодаль, штрихпунктирная линия—спинодаль); *в*—смесь с ВКТС и НКТС (замкнутая фазовая диаграмма); *г*—смесь с НКТС, лежащей выше ВКТС; *д*—смесь с тенденцией к большей совместимости при промежуточных температурах.



рах такие метастабильные композиции могут оставаться в однофазном состоянии почти неограниченное время. Исходя из этого можно ожидать, что подобные композиции при экспериментальных исследованиях в одних случаях будут представлять собой однофазные системы, а в других—системы с разделенными фазами. Это является одним из объяснений противоречивости данных, полученных для почти совместимых систем, упомянутых в разд. 1, Г.

Рис. 2.1 и 2.2 наглядно демонстрируют дилемму, возникающую при анализе совместимости. При температурах выше ВКТС и ниже НКТС бинарные системы являются совместимыми при всех составах. Ниже ВКТС и выше НКТС всегда существуют составы (в этих случаях обычно один из компонентов присутствует в малых количествах), для которых характерно однофазное состояние. Для промежуточных составов наблюдается разделение на фазы. В связи с этим возникает вопрос: должны мы называть такие системы совместимыми или несовместимыми? В этой главе и вообще в литературе такие системы называют «несовместимыми», хотя автор этой главы некоторые аналогичные системы, в которых однофазные составы довольно значительны, называет «почти совместимыми».

Для любой смеси граница между стабильными и метастабильными композициями называется *бинодалью*, а граница между метастабильными и нестабильными композициями—*спинодалью*. Бинодаль определяет составы, при которых происходит разделение на нестабильные и метастабильные фазы, например, при температуре T_1 составы А, В, С на рис. 2.1, а разделяются на композиции X и Y. Смесь является однофазной, если ее состав находится вне области X—Y. Недавно появилась возможность определять в полимерных системах не только бинодаль,

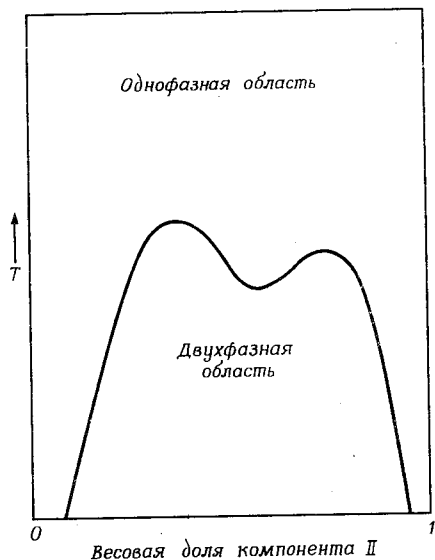


Рис. 2.2. Диаграмма с двумя пиками для смеси полистирол — полибутадиен [51] и для смеси олигомеров стирола и изопрена [52].

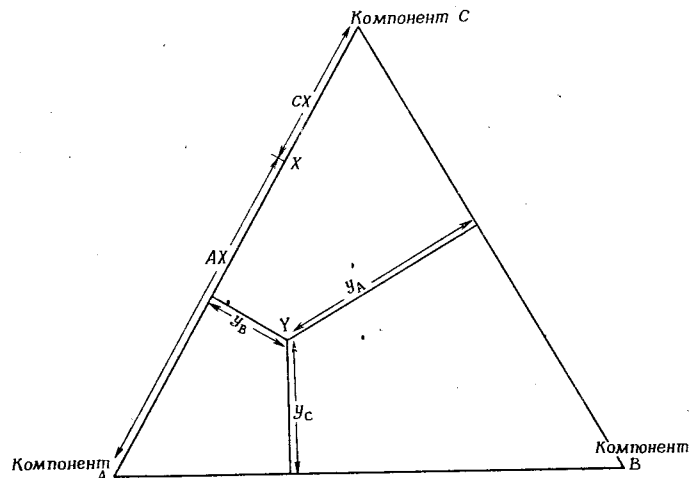


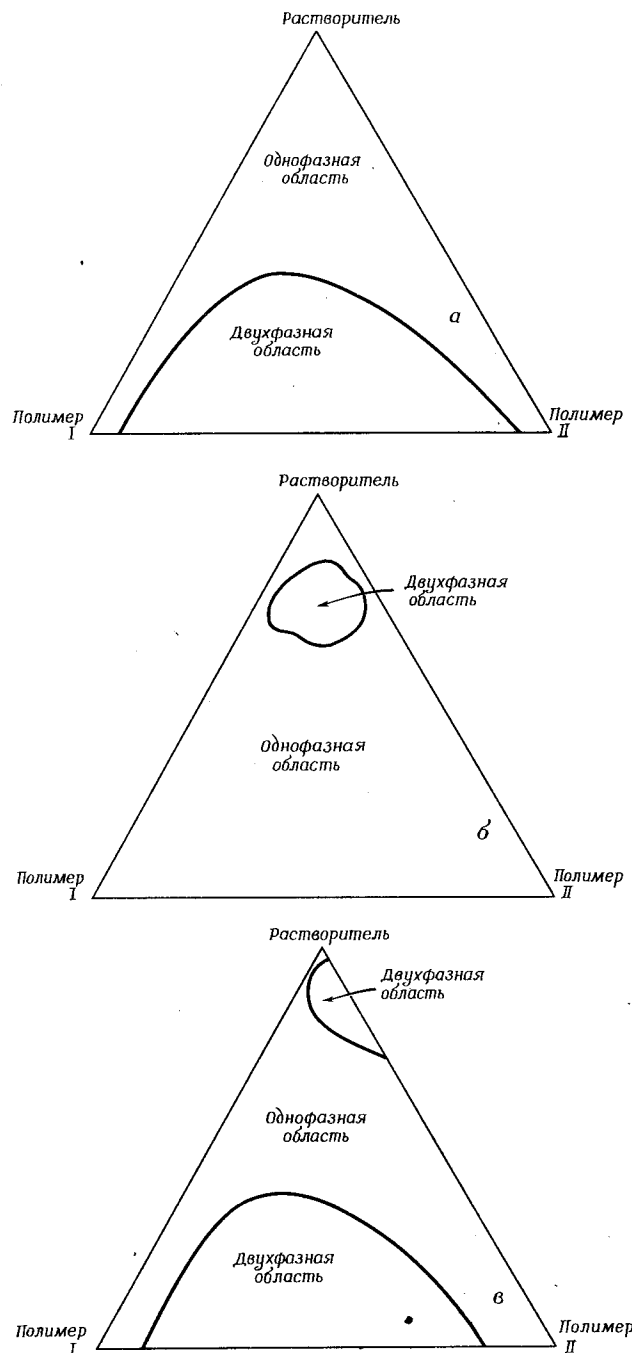
Рис. 2.3. Равносторонний треугольник, используемый для анализа фазовых диаграмм трехкомпонентных систем при данных температуре и давлении.

но и спинодаль. Это, в частности, было сделано на смесях полистирола с поливинилметиловым эфиром [54].

Бинодаль, хотя она и является чрезвычайно важной границей, рассчитать чрезвычайно трудно даже для бинарных систем. В то же время спинодаль рассчитать достаточно просто — по крайней мере машинным методом. Проще же всего рассчитать критические точки на диаграмме любого типа, например точку T_c и соответствующий ей состав X_c . В бинарной системе критическая точка отвечает условиям, при которых система лишь начинает разделяться на две фазы, т. е. указывает пределы совместимости. В связи с этим ниже будут приведены уравнения для критических точек в бинарных системах и будет показано, как с их помощью можно предсказывать совместимость. Трехкомпонентные системы и фазовые диаграммы для них более сложные, и обычно их не удастся описать при помощи единственного параметра, каким является критическая точка. Иногда для этих систем можно использовать упрощенные подходы, которые рассмотрены ниже.

Наибольшее внимание в этой главе уделено трехкомпонентным системам полимер 1 — полимер 2 — растворитель, диаграмма состояния для которых при одной определенной температуре представляется равносторонним треугольником (рис. 2.3). Каждая вершина треугольника отвечает чистому компоненту, каждая его сторона представляет смеси двух компонентов соответствующих вершин, а внутренняя область треугольника представляет смеси всех трех компонентов. Для смесей А и С расстояние AX характеризует долю компонента С в смеси, а расстояние CX — долю компонента А в смеси. Для трехкомпонентной смеси А, В и С, выраженной, например, точкой Y на рис. 2.3, отрезки y_A , y_B и y_C соответствуют долям компонентов А, В и С в смеси. Для трехкомпонентных смесей может существовать огромное число типов фазовых диаграмм с соответствующими бинодалями, спинодалями и критическими точками. Некоторые встречающиеся в литературе типы фазовых диаграмм для реальных трехкомпонентных смесей показаны на рис. 2.4, а и 2.4, б. Одна из возможных фазовых диаграмм, полученных расчетным путем, показана на рис. 2.4, в. Диаграмма, приведенная на рис. 2.4, а, соответствует смеси полимеров, которые в отсутствие растворителя являются несовместимыми [55]. На рис. 2.4, б показана диаграмма для смеси полимеров, совместимых в отсутствие растворителя, для которой каждый из полимеров в отдельности растворим в растворителе при всех соотношениях между ними, но в которой наблюдается фазовое разделение при определенных составах в трехкомпонентной смеси [52]. На рис. 2.4, в демонстрируется одна из гипотетических фазовых диаграмм [56], которая, насколько это известно автору, до сих пор экспериментально не получена.

Фазовые диаграммы в трехкомпонентных системах изменяются с температурой (появляется третье измерение). Такие диаграммы представляют большой интерес, но они очень сложны. Кёнингсфельд [57] опубликовал ряд таких диаграмм для смесей полиэтилена, полипропилена и дифенилового эфира.



Б. Теория Флори — Хаггинса растворов полимеров

1. Гомополимеры

Обсуждение свободной энергии смешения лучше всего начать с рассмотрения неверных представлений, которыми насыщена литература о полимерах в этой области. Ранее такая попытка была предпринята Кёнингсфелдом [52], однако она оказалась безрезультатной. Необходимым условием полного смешения компонентов является отрицательное значение свободной энергии смешения $\Delta G_{см} < 0$. Однако это условие не является достаточным условием совместимости; $\Delta G_{см}$ большинства несовместимых* систем также удовлетворяет этому условию. Приведенные ниже уравнения показывают, какими должны быть полные термодинамические критерии совместимости. Их значительно сложнее представить визуально по сравнению с необходимым, но не достаточным критерием $\Delta G_{см} < 0$. Томпа [3] с целью наглядного представления соответствующего критерия использовал диаграммы.

Скотт [58] и Томпа [59] были первыми исследователями, применившими теорию Флори [60, 61] и Хаггинса [62, 63] растворов полимеров к смесям полимеров в присутствии и в отсутствие растворителя. Скотт [58] получил следующее выражение для свободной энергии Гиббса при смешивании двух полимеров в общем объеме V :

$$\Delta G_{см} = (RTV/V_r) [(\phi_A/x_A) \ln \phi_A + (\phi_B/x_B) \ln \phi_B + \chi_{AB} \phi_A \phi_B], \quad (1)$$

где V_r — сравнительный объем, который выбирается как можно ближе к молярному объему наименьшего повторяющегося звена полимера, ϕ_A и ϕ_B — мольные доли полимера А и В соответственно, x_A и x_B — степени полимеризации полимера А и В, выраженные в единицах сравнительного объема V_r , и χ_{AB} характеризует энтальпию взаимодействия повто-

* По определению автора этой главы, совместимость означает полную растворимость во всей области составов, и системы, характеризующиеся наличием областей неполной совместимости, относятся к несовместимым или «почти совместимым». Для таких областей $\Delta G_{см}$ может иметь отрицательные значения для однофазных смесей, однако система может в еще большей степени понизить свободную энергию в результате разделения на две фазы [3], как показано в гл. 1. Анализ стабильности требует установить, является ли данное конкретное состояние стабильным. — Прим. ред. американского издания.

←

Рис. 2.4. Фазовые диаграммы систем полимер I — полимер II — растворитель.

- а — полимеры несовместимы в блочном состоянии, но каждый из них растворим в растворителе; системы типа полистирол — полипропилен — толуол [55].
- б — компоненты совместимы попарно при всех составах, однако в трехкомпонентной системе при тех же составах происходит фазовое разделение; системы типа бензол — бутылкаучук — ЭПД-каучук или дифениловый эфир — атактический полипропилен — полиэтилен [52].
- в — гипотетическая фазовая диаграмма для системы, в которой полимеры несовместимы в блочном состоянии и лишь один из полимеров растворим в растворителе при всех соотношениях [56].

ряющихся звеньев полимеров, каждый из которых имеет молярный объем V , [см. уравнение (12)].

Скотт определил критические условия в таких системах, используя уравнение (1) и следующее условие [3] (при постоянных T и p):

$$\partial^2 \Delta G_{\text{см}} / \partial \phi_A^2 = \partial^3 \Delta G_{\text{см}} / \partial \phi_A^3 = 0. \quad (2)$$

Критическими условиями являются

$$(\chi_{\text{AB}})_{\text{кр}} = 1/2 [1/x_A^{1/2} + 1/x_B^{1/2}]^2, \quad (3a)$$

$$(\phi_A)_{\text{кр}} = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}}, \quad (3б)$$

$$(\phi_B)_{\text{кр}} = \frac{x_B^{1/2}}{x_A^{1/2} + x_B^{1/2}}. \quad (3в)$$

Анализируя эти уравнения, Скотт отмечает, что $(\chi_{\text{AB}})_{\text{кр}}$ будет очень малой величиной для двух полимеров высокой степени полимеризации и что полимеры бесконечного молекулярного веса будут несовместимыми при любом значении положительной величины теплоты смешения.

Уравнение спинодали (при постоянных T и p) может быть определено из условия

$$\partial^2 \Delta G_{\text{см}} / \partial \phi_A^2 = 0 \quad (4)$$

и имеет вид

$$(\chi_{\text{AB}})_{\text{сп}} = 1/2 [1/\chi_A (\phi_A)_{\text{сп}} + 1/x_B (\phi_B)_{\text{сп}}]. \quad (5)$$

Уравнения бинодали рассчитываются из условия равенства химических потенциалов обоих полимеров в двух сосуществующих фазах.

Обозначая одним штрихом первую фазу и двумя штрихами — вторую, уравнения бинодали для смеси двух полимеров можно представить в следующем виде:

$$\ln \phi_A' + (1 - x_A/x_B) \phi_B' + x_A \chi_{\text{AB}} (\phi_B')^2 = \ln \phi_A'' + (1 - x_A/x_B) \phi_B'' + x_A \chi_{\text{AB}} (\phi_B'')^2, \quad (6a)$$

$$\ln \phi_B' + (1 - x_B/x_A) \phi_A' + x_B \chi_{\text{AB}} (\phi_A')^2 = \ln \phi_B'' + (1 - x_B/x_A) \phi_A'' + x_B \chi_{\text{AB}} (\phi_A'')^2. \quad (6б)$$

Все уравнения бинодалей содержат как логарифмические, так и не логарифмические члены, и потому число уравнений, которые должны быть решены одновременно, равно числу компонентов, умноженному на чис-

ло сосуществующих фаз без единицы. (Максимальное число сосуществующих фаз, не являющихся парообразными или кристаллическими, равно числу компонентов в смеси при любых температуре и давлении.) В связи с этим решение уравнений для бинодалей представляет значительную трудность даже при использовании вычислительных машин, и потому в этой главе приведено всего несколько таких уравнений.

Скотт [58] рассмотрел также поведение смесей двух полимеров в присутствии растворителя, т. е. трехкомпонентную систему, и получил для нее выражения для свободной энергии смешения Гиббса

$$\Delta G_{\text{см}} = RTV/V_S [\phi_S \ln \phi_S + (\phi_A/x_A) \ln \phi_A + (\phi_B/x_B) \ln \phi_B + \chi_{\text{AB}} \phi_A \phi_B + \chi_{\text{AS}} \phi_A \phi_S + \chi_{\text{BS}} \phi_B \phi_S], \quad (7)$$

где V_S — сравнительный объем, равный молярному объему растворителя; параметры χ_{AB} , χ_{AS} и χ_{BS} выражаются через сравнительный объем V_S ; χ_{AS} и χ_{BS} представляют собой параметры взаимодействия полимеров А и В с растворителем. Уравнение спинодали в этой трехкомпонентной системе имеет вид

$$(\partial^2 \Delta G_{\text{см}} / \partial \phi_A^2) (\partial^2 \Delta G_{\text{см}} / \partial \phi_B^2) = (\partial^2 \Delta G_{\text{см}} / \partial \phi_A \partial \phi_B)^2. \quad (8)$$

Это сложное уравнение было рассмотрено Томпа [3].

Скотт [58] рассчитал бинодали для некоторых частных случаев. Одним из них является случай, когда $\chi_{\text{AS}} = \chi_{\text{BS}}$ и $x = x_A = x_B$, т. е. полимеры сравнимой степени полимеризации растворены в растворителе, имеющем одинаковые параметры взаимодействия с каждым из полимеров. Скотт назвал этот случай «симметричным». Полученное им уравнение бинодали для этой системы имеет вид

$$\ln \theta_A' + x \chi_{\text{AB}} (1 - \phi_S) (\theta_B')^2 = \ln \theta_B' + x \chi_{\text{AB}} (1 - \phi_S) (\theta_A')^2, \quad (9)$$

где $\theta_A = \phi_A / (\phi_A + \phi_B)$ и $\theta_B = \phi_B / (\phi_A + \phi_B)$. Уравнение (9) похоже на уравнения (6a) и (6б), в которых степени полимеризации обоих полимеров одинаковы, т. е. $x = x_A = x_B$.

$$\ln \phi_A' + x \chi_{\text{AB}} (\phi_B')^2 = \ln \phi_B' + x \chi_{\text{AB}} (\phi_A')^2, \quad (10)$$

за исключением того, что в уравнении (9) вместо параметра χ_{AB} , имеющегося в уравнении (10), входит произведение $\chi_{\text{AB}} (1 - \phi_S)$. Параметры θ_A и θ_B характеризуют объемные доли полимеров А и В в полимерной части трехкомпонентной системы и потому аналогичны параметрам ϕ_A и ϕ_B в бинарной системе.

Скотт отметил, что уравнение (9) бинодали для симметричного случая не зависит от χ_{AS} и χ_{BS} и растворитель служит лишь для уменьшения параметра взаимодействия между полимерами, и, таким образом, произведение $\chi_{\text{AB}} (1 - \phi_S)$ в этом случае можно рассматривать как эф-

фективный параметр взаимодействия полимеров. При большом содержании растворителя, т.е. когда $\phi_s \approx 1$, эффективный параметр взаимодействия между полимерами стремится к нулю и вся система становится однофазной. Этот вывод можно иначе сформулировать следующим образом: независимо от степени несовместимости двух полимеров всегда можно получить очень разбавленный раствор, содержащий оба полимера, если существует общий для полимеров растворитель. Поэтому всегда можно получить сведения о светорассеянии разбавленных растворов смесей полимеров, даже для полимеров, которые совершенно несовместимы в отсутствие растворителя.

Полученные точные результаты для симметричного случая Скотт использовал для общего анализа всех типов систем полимер—полимер—растворитель. Он получил приближенное выражение для точки (plait point), которая является аналогом критической точки в бинарных смесях полимеров:

$$(\chi_{AB})_{pl} = 1/2 \{1/\chi_A^{1/2} + 1/\chi_B^{1/2}\}^2 \{1/1 - \phi_s\}, \quad (11a)$$

$$(\theta_A)_{pl} = \chi_A^{1/2}/(\chi_A^{1/2} + \chi_B^{1/2}), \quad (11б)$$

$$(\theta_B)_{pl} = \chi_B^{1/2}/(\chi_A^{1/2} + \chi_B^{1/2}). \quad (11в)$$

Эти уравнения аналогичны уравнениям (3а)—(3в), если вспомнить, что θ_A и θ_B являются объемными долями полимеров А и В в полимерной части системы, и если считать произведение $\chi_{AB}(1 - \phi_s)$ эффективным параметром взаимодействия полимеров в присутствии растворителя. Уравнения (11а)—(11в) позволяют рассчитать минимальную объемную долю растворителя, необходимую для «совмещения» двух полимеров, т.е. для образования однофазного раствора. Эта минимальная объемная доля растворителя зависит от степени полимеризации каждого полимера и от параметра взаимодействия полимеров. Уравнения (11а)—(11в) показывают, что одна и та же минимальная доля любого растворителя, растворяющего каждый из полимеров порознь, будет давать однофазный раствор в трехкомпонентной системе. Как мы увидим ниже, это положение не всегда выполняется, однако оно является достаточно хорошим правилом.

В связи с развитием быстродействующих вычислительных машин теперь уже можно не ограничиваться лишь симметричным случаем $\chi_{AS} = \chi_{BS}$. Зиман и Паттерсон [64] рассчитали спинодали для систем, в которых $\chi_{AS} \neq \chi_{BS}$, и получили фазовые диаграммы, подобные представленным на рис. 2.4,б. Затем Сю и Праунзниц [65] также рассчитали спинодали для этих и других систем.

Обсуждавшиеся теоретические работы касались поведения полимеров, строго монодисперсных по молекулярному весу, составу, степени разветвленности и по всем другим возможным переменным. Хотя обычные полидисперсные по молекулярному весу полимеры подчиняются

приведенным закономерностям лишь приближенно, тем не менее эти уравнения выражают основные принципы поведения реальных смесей полимеров. Расчеты фазовых диаграмм для смесей полидисперсных полимеров в присутствии растворителя и без растворителя опубликованы Кёнингсфельдом [57], который рассмотрел также изменение χ_{AB} с изменением состава смесей. Позже он установил [66], что критическая точка в смесях полимер А—полимер В зависит от M_z каждого полимера. Для случая изменяющегося с составом параметра χ_{AB} Кёнингсфельд [67] смог предсказать существование фазовых диаграмм с двумя пиками, подобных показанным на рис. 2.2.

2. Сополимеры

Скотт [68] теоретически исследовал также композиционные эффекты в статистических сополимерах и пришел к выводу, что для большинства статистических сополимеров со значительной композиционной неоднородностью следует ожидать разделения на две (или более) фазы. Прежде чем излагать некоторые результаты его расчетов, целесообразно вспомнить, что параметры взаимодействия молекул сравнимых размеров часто можно выразить через параметры растворимости, введенные Гильдебрандом [69, 70]:

$$\chi_{AB} = (V_r/RT)(\delta_A - \delta_B)^2, \quad (12)$$

где δ_A и δ_B — параметры растворимости Гильдебранда соответственно для полимера А и полимера В. Параметры растворимости рассматриваются в разд. IV, Б.

Вообще говоря, параметры растворимости сополимерных молекул различного состава будут различными [см. ниже уравнение (14)], однако можно ввести средний параметр растворимости $\bar{\delta}$ всего образца. Скотт [68] получил уравнения, в которых распределение по составу, плотности и молекулярному весу любого статистического сополимера может быть использовано для расчета условий, при которых происходит разделение. Для иллюстрации этих положений он провел расчеты для образца сополимера, в котором все фракции имеют одинаковую плотность, все химические компоненты обладают одинаковым молекулярновесовым распределением и распределение параметров растворимости в среднем по образцу симметрично, в частности гауссово. В ограниченном этими условиями случае для предотвращения разделения на фазы 90% материала образца должно иметь параметр растворимости, определяемый выражением

$$\Delta\delta \leq 3,3(RT\rho/2\bar{M}_w)^{1/2}. \quad (13)$$

Скотт использовал это выражение для расчета $\Delta\delta$ для типичного случая в условиях комнатной температуры, $T = 300$ К, $\rho = 1$. Оказалось, что ес-

ли $\bar{M}_w = 10^6$, то $\Delta\delta = 0,057$, а при $\bar{M}_w = 10^4$ величина $\Delta\delta$ увеличивается до 0,57. Сравнение этих величин с экспериментальными данными проведено ниже. К сожалению, большинство исследователей пренебрегают зависимостью растворимости от молекулярного веса.

Краузе и сотр. [71] показали, как можно рассчитать параметры взаимодействия статистического сополимера с гомополимером или с другим статистическим сополимером. Полученное ими сложное уравнение в случае бинарной смеси может быть представлено в виде, аналогичном уравнению (1), в котором параметр χ_{AB} выражен уравнением (12), а индексы А и В в этом случае относятся как к статистическим сополимерам, так и к гомополимерам. Оказывается, что параметр растворимости статистического сополимера может быть представлен в следующем виде:

$$\delta_c = \sum \delta_i \phi_i^C, \quad (14)$$

где δ_i — параметр растворимости i -го мономера в статистическом сополимере, а суммирование проводится по всем различным повторяющимся звеньям сополимера. Рассчитанный на основании уравнения (14) параметр растворимости может быть затем использован для определения параметров взаимодействия по уравнению (12), с помощью которых в свою очередь, можно рассчитать совместимость. Пример такого расчета приведен в разд. IV, Б.

Как будет видно из дальнейшего изложения, совместное использование параметров растворимости и теории Флори—Хаггинса приводит к очень хорошим результатам при расчетах совместимости при условии осторожного их использования. Тем не менее неадекватность этой теоретической трактовки привела к новому подходу в термодинамике растворов полимеров.

В. Теории растворов полимеров, основанные на уравнении состояния

Большинство новых подходов в термодинамике растворов полимеров исходит из теории соответственных состояний жидкостей, впервые разработанной Пригожиным [72]. Этот новый подход основан на предположении о том, что для описания всех жидкостей и жидких растворов достаточно одного уравнения состояния, которое содержит относительные значения температуры, объема и давления. Некристаллические полимеры и их смеси считаются жидкостями. Флори с сотрудниками видоизменил эти идеи и применил их к смесям полимеров, в частности к смесям полиметилена и полиизобутилена [73]. На основании довольно трудоемких расчетов, при проведении которых использованы прецизионные результаты измерений коэффициентов теплового расширения и сжимаемости чистых полимеров, был сделан вывод, что взаимная растворимость этих полимеров будет неизмеримо малой при условии их

больших молекулярных весов. Затем Макмастер [74] провел обширные расчеты для смесей полимер—полимер и предсказал существование как верхней, так и нижней критических температур смешения. В этих расчетах было также установлено, что теория Флори—Хаггинса приводит к результатам, сравнимым с результатами теории, основанной на рассмотрении уравнения состояния, в том случае, когда относительные переменные для обоих полимеров сравнимы между собой. Это, в частности, означает, что теория Флори—Хаггинса работает хорошо в тех случаях, когда оба полимера имеют близкие значения коэффициентов теплового расширения. Коэффициенты теплового расширения большинства полимеров ближе друг к другу, чем к коэффициентам теплового расширения большинства растворителей, а это означает, что теория Флори—Хаггинса лучше согласуется с экспериментом в случае смесей полимеров, чем для смесей полимер—растворитель. Частично это обусловлено указанной причиной, а частично тем, что математические уравнения для смесей полимеров проще. В разд. IV, Б теория Флори—Хаггинса использована для построения схемы расчета совместимости полимер-полимерных смесей. Дальнейшие подробности теорий, основанных на уравнении состояния, приведены в гл. 3, в которой изложена и новая теория, развитая Санчесом и Лакомбом и позволяющая в конечном счете достаточно просто предсказывать наличие или отсутствие совместимости в системах полимер—полимер. Для использования уравнения состояния Санчеса—Лакомба необходимы дополнительные данные для каждого из полимеров. В связи с этим можно полагать, что необходимость в схеме расчета совместимости полимеров, основанной на теории Флори—Хаггинса, еще будет существовать определенное время в будущем. Следует также подчеркнуть, что хотя использование теорий, основанных на рассмотрении уравнения состояния, должно приводить к более точным предсказаниям совместимости по сравнению с расчетами на основании уравнений (1)—(14), для их проведения необходимы точные значения коэффициентов теплового расширения и сжимаемости. Но даже при этом расчеты трудоемки. В дополнение к комментариям Макмастера [74] относительно использования теории Флори—Хаггинса Бирош и др. [75] показали, что концепция параметра растворимости содержит многие идеи, используемые в новой теории, и пришли к выводу, что широкое распространение подхода, основанного на применении параметров растворимости, вполне оправдано. Кроме того, они заметили, что

$$(\partial \ln \delta / \partial T)_p \approx -\alpha \quad (15)$$

и

$$(\partial \ln \delta / \partial p)_T = \beta. \quad (16)$$

Эти уравнения позволяют рассчитывать параметры растворимости при температурах и давлениях, отличных от 25°C и 1 атм, при которых эти параметры обычно приводятся.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

А. Компоновка результатов

Существующие экспериментальные данные для различных пар полимеров сильно различаются как количественно, так и качественно, что затрудняет их табулирование. Тем не менее была сделана попытка составить таблицы для тех пар и триад полимеров, для которых в литературе имеются сведения об их совместимости.

В этом разделе даны четыре таблицы. Полимерные пары, которые считаются совместимыми при всех соотношениях компонентов достаточно большого молекулярного веса при комнатной температуре, приведены в табл. 2.1. Каждая полимерная пара в этой таблице представлена под тем номером, под которым она приведена в приложении. Это позволяет читателю самому просмотреть имеющиеся для нее результаты. Ссылки [76—264] приведены в приложении и не повторяются в таблицах.

Полимерные пары, которые могут быть совместимыми при определенных условиях при комнатной температуре, суммированы в табл. 2.2. В этом случае совместимость может наблюдаться лишь 1) для определенного состава сополимера в смеси, 2) для аморфной фазы, если один из компонентов кристаллический, 3) при очень малом молекулярном весе компонентов.

Полимерные пары, для которых в литературе приводятся сведения либо о совместимости, либо о несовместимости при определенных условиях, сведены в табл. 2.3. Для этих пар полимеров существующих в литературе сведений недостаточно для внесения их в табл. 2.1 или 2.2, и может оказаться, что многие из приведенных в этих таблицах полимеров в действительности окажутся несовместимыми. И в этом случае полимерные пары приведены под теми номерами, которые они имеют в приложении, и читатель сам может сделать вывод об их совместимости или несовместимости.

Смеси трех полимеров, для которых в литературе имеются сведения хотя бы о совместимости в определенных условиях, приведены в табл. 2.4.

Сведения о всех полимерных смесях, которые удалось найти в литературе, суммированы в приложении. Кроме систем, приведенных в таблицах, в нем собраны сведения и о несовместимых полимерных парах. Для полимерных систем, которые исследовались всесторонне или которые с очевидностью являются несовместимыми, приведен лишь минимум сведений, а ссылки даны на все работы. Для мало изученных систем или в тех случаях, когда результаты противоречивы, приведена расширенная информация.

Б. Таблицы полимеров, которые могут быть совместимыми при комнатной температуре

Таблица 2.1

Полимерные пары, совместимые при всех соотношениях компонентов при комнатной температуре

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II
б. 42	Нитроцеллюлоза	Винилацетат
б. 44	Нитроцеллюлоза	Метилметакрилат
б. 45	Нитроцеллюлоза	Метилакрилат
г. 54	Винилхлорид	α -Метилстирол-со-метакрилонитрил-со-этилакрилат (58:40:2 вес.%)
ж. 12	Винилацетат	Винилнитрат
з. 31	Стирол	2,6-Диметил-1,4-фениленовый эфир
з. 33	Стирол	2,6-Диэтил-1,4-фениленовый эфир
з. 33	Стирол	2-Метил-6-этил-1,4-фениленовый эфир
з. 33	Стирол	2-Метил-6-пропил-1,4-фениленовый эфир
з. 33	Стирол	2,6-Дипропил-1,4-фениленовый эфир
з. 33	Стирол	2-Этил-6-пропил-1,4-фениленовый эфир
з. 36	Стирол	Оксикарбонилокси-(2,6-диметил-1,4-фенилен)изопропилиден-(3,5-диметил-1,4-фенилен)
и. 18	Изопропилакрилат	Изопропилметакрилат
л. 35	α -Метилстирол	2,6-Диметил-1,4-фениленовый эфир
л. 56	2,6-Диметил-1,4-фениленовый эфир	2-Метил-6-фенил-1,4-фениленовый эфир
л. 57	2,6-Диметил-1,4-фениленовый эфир	2-Метил-6-бензил-1,4-фениленовый эфир
м. 44	Винилбутираль	Стирол-со-малеиновая кислота, определенные коммерческие образцы

Таблица 2.2

Полимерные пары, совместимость которых зависит от условий

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II	Условия совместимости
б. 49	Нитроцеллюлоза	ε-Капролактон	I должно быть более 50% для предотвращения кристаллизации II
б. 59	Нитроцеллюлоза	Бутадиен-со-акрилонитрил	Зависит от состава II; необходимы дополнительные сведения
б. 106	Ацетобутират целлюлозы	Бутадиен-со-акрилонитрил	Зависит от состава I и II; необходимы дополнительные сведения
в. 4	Изопрен	Бутадиен	Оба полимера не должны содержать большой процент <i>цис</i> -1,4-структур
г. 29	Винилхлорид	ε-Капролактон	I должно быть более 50% для предотвращения кристаллизации II
г. 38	Винилхлорид	Бутадиен-со-акрилонитрил	II должен содержать 30—40% акрилонитрила
г. 40	Винилхлорид	Этилен-со-винилацетат	Необходима высокая температура (признак существования ВКТС в интервале между комнатной температурой и температурой переработки)
г. 42	Винилхлорид	Этилен-со-винилацетат-со-сульфодиоксид (Э-BA-SO ₂)	Сополимер Э-BA-SO ₂ состава 72,7:18,5:8,8 совместим при содержании его от 60 до 90%; сополимер состава 89,0:7,8:3,2 несовместим при содержании его 30%.
д. 2	Этилен	Пропилен	Возможно при температуре выше температуры плавления полиэтилена
е. 5	Бутадиен	Бутадиен-со-стирол	Содержание стирола в II должно быть меньше 25 или 30%
е. 9	Бутадиен	ЭПД-каучук	Данные ненадежны, так как использовались промышленные образцы
з. 9	Стирол	α-Метилстирол	Молекулярные веса I и/или II меньше 10 ⁵

Продолжение таблицы 2.2

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II	Условия совместимости
з. 30	Стирол	Винилметилловый эфир	Вблизи комнатной температуры, так как ВКТС и НКТС близки к комнатной температуре
к. 13	Акриловая кислота	Этиленоксид	I должно быть больше 50% для предотвращения кристаллизации II; избегать предельных значений pH
к. 23	Метилметакрилат	Винилиденфторид	I должно быть более 65% для предотвращения кристаллизации II
к. 43	Метилметакрилат	Винилхлорид-со-винилацетат	Лишь при определенных составах II; не определена, так как использовались коммерческие образцы
к. 49	Метилметакрилат	Стирол-со-акрилонитрил	9—20 или 30% акрилонитрила в II
к. 57	Этилметакрилат	Винилиденфторид	I должно быть больше 60% для предотвращения кристаллизации II
л. 34	Этиленоксид	Винилнафталин	II должно быть больше 54% для предотвращения кристаллизации I
л. 54	Этиленоксид	Пропиленоксид	Лишь олигомеры очень низкого молекулярного веса
л. 63	ε-Капролактон	Фенокси	См. описание системы в приложении
м. 16	Хлорированный изопрен	Этилен-со-винилацетат	Данных недостаточно; зависит от состава и кристалличности II
м. 57	ε-Капролактон	Стирол-со-акрилонитрил	Данных недостаточно; при содержании в II 28% акрилонитрила смеси совместимы
м. 61	2,6-Диметил-1,4-фениленовый эфир	Стирол-со-п-хлорстирол	Мольная доля стирола в II ≥ 0,347
м. 80	Окси-1,4-фениленсульфонил-1,4-фениленокси-(2,6-диизопропил-1,4-фенилен)изопропилен (3,5-диизопропил-1,4-фенилен)	Стирол-со-акрилонитрил	Содержание акрилонитрила в II 13—16%

Таблица 2.3

Полимерные пары, которые могут быть совместимыми при определенных условиях при комнатной температуре

(Для этих пар полимеров данных недостаточно для отнесения их к группам полимеров, приведенных в табл. 2.1 и 2.2)

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II
а. 4	Ацетат целлюлозы	Ацетат целлюлозы
а. 9	Нитроцеллюлоза	Ацетопропионат целлюлозы
б. 25	Ацетат целлюлозы	N-Винилпирролидон-со-винилацетат
б. 46	Нитроцеллюлоза	Этилакрилат
б. 46	Нитроцеллюлоза	n-Бутилакрилат
б. 46	Нитроцеллюлоза	Этилметакрилат
б. 46	Нитроцеллюлоза	n-Бутилметакрилат
б. 51	Нитроцеллюлоза	Некоторые уретаны
б. 52	Нитроцеллюлоза	Эфир (сложный)
б. 61	Нитроцеллюлоза	Винилхлорид-со-винилпропионат
б. 65	Нитроцеллюлоза	Этилен-со-винилацетат
б. 66	Нитроцеллюлоза	Стирол-со-акрилонитрил
б. 67	Нитроцеллюлоза	Стирол-со-метилметакрилат
б. 72	Нитроцеллюлоза	Инденовая смола
б. 94	Ацетобутират целлюлозы	Винилацетат
б. 107	Ацетобутират целлюлозы	Этилен-со-винилацетат
б. 141	Этилцеллюлоза	Бутадиен-со-акрилонитрил
б. 151	Этилцеллюлоза	Стирол-со-малеиновая кислота
б. 152	Этилцеллюлоза	Стирол-со-эфир малеиновой кислоты
б. 155	Этилцеллюлоза	Инденовая смола
б. 165	Бензилцеллюлоза	Этилметакрилат
в. 3	Изопрен	Изобутен
в. 14	Изопрен	Бутадиен-со-стирол
г. 2	Винилхлорид	Хлоропрен
г. 16	Винилхлорид	Этилметакрилат
г. 17	Винилхлорид	n-Пропилметакрилат
г. 19	Винилхлорид	n-Бутилметакрилат
г. 20	Винилхлорид	Изобутилметакрилат
г. 30	Винилхлорид	Уретан
г. 32	Винилхлорид	Винилхлорид-со-винилацетат
г. 33	Винилхлорид	Винилхлорид-со-винилпропионат
г. 34	Винилхлорид	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
г. 35	Винилхлорид	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
г. 44	Винилхлорид	Этилен-со-акрилонитрил
г. 45	Винилхлорид	Этилен-со-N,N-диметилакриламид
г. 46	Винилхлорид	Этилен-со-N-метил-N-винилацетамид
г. 47	Винилхлорид	Этилен-со-N-бутилуретан
г. 48	Винилхлорид	Этилен-со-4-винилпиридин

Продолжение таблицы 2.3

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II
г. 49	Винилхлорид	Этилен-со-N,N-диметиламиноэтилметакрилат
г. 50	Винилхлорид	Винилацетат-со-N-винилпирролидон
г. 52	Винилхлорид	Метилметакрилат-со-этилметакрилат
г. 56	Винилхлорид	Инденовая смола
ж. 6	Винилацетат	Этилакрилат
ж. 26	Винилацетат	Винилацетат-со-этилен
ж. 27	Винилацетат	Винилацетат-со-винилхлорид
ж. 38	Винилацетат	Стирол-со-эфир малеиновой кислоты
ж. 39	Винилацетат	Метилвинилэфир-со-малеиновый ангидрид
з. 44	Стирол	Стирол-со-бутадиен
з. 45	Стирол	Стирол-со-этилакрилат
з. 46	Стирол	Стирол-со-акрилонитрил
з. 47	Стирол	Стирол-со-метилметакрилат
з. 48	Стирол	Стирол-со-малеиновая кислота
з. 49	Стирол	Стирол-со-эфир малеиновой кислоты
з. 60	Стирол	Различные смолы
и. 15	Этилакрилат	Этилакрилат-со-метилметакрилат
и. 26	Бутилакрилат	Бутилакрилат-со-метилметакрилат
и. 28	Акриловая кислота	Акрилат натрия
и. 30	Акриловая кислота	Акриловая кислота-со-метакриловая кислота
и. 41	Метилметакрилат	Этилакрилат-со-метилметакрилат
и. 42	Метилметакрилат	Бутилакрилат-со-метилметакрилат
и. 46	Пропилметакрилат	Бутилметакрилат
и. 47	Пропилметакрилат	Гексилметакрилат
и. 50	Бутилметакрилат	Гексилметакрилат
и. 52	Гексилметакрилат	Октилметакрилат
и. 54	Метакриловая кислота	Натрий-метакрилат
и. 55	Метакриловая кислота	Акриловая кислота-со-метакриловая кислота
к. 8	Этилакрилат	Этилакрилат-со-стирол
к. 11	n-Бутилакрилат	Хлорированный изопрен
к. 21	Метилметакрилат	Хлорированный винилхлорид
к. 25	Метилметакрилат	α-Метилстирол
к. 39	Метилметакрилат	Метилметакрилат-со-стирол
к. 45	Метилметакрилат	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
к. 48	Метилметакрилат	N-Винилпирролидон-со-винилацетат
к. 51	Метилметакрилат	Стирол-со-эфир малеиновой кислоты
к. 52	Метилметакрилат	Метилвиниловый эфир-со-малеиновый ангидрид
к. 54	Метилметакрилат	Инденовая смола

Продолжение таблицы 2.3

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II
к. 56	Этилметакрилат	Хлорированный изопрен
к. 58	n-Бутилметакрилат	Хлорированный изопрен
л. 16	Винилиденхлорид	Уретан
л. 18	Винилиденхлорид	Инденовая смола
л. 29	Винилпирролидон	Винилбутираль
л. 52	Эпихлоргидрин	Пропиленгликоль
л. 53	Этиленгликоль	Пропиленгликоль
л. 62	ε-Капролактон	Эпихлоргидрин
л. 79	Различные смолы	Различные смолы
м. 3	Изобутен	Бутадиен-со-стирол
м. 8	Хлоропрен	Бутадиен-со-стирол
м. 9	Хлоропрен	Бутадиен-со-акрилонитрил
м. 12	Хлорсульфированный этилен	Этилен-со-винилацетат
м. 14	Хлорсульфированный этилен	Винилхлорид-со-винилацетат
м. 15	Хлорсульфированный этилен	Винилхлорид-со-винилпропионат
м. 18	Хлорсульфированный этилен	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
м. 22	Хлорированный винилхлорид	Бутадиен-со-стирол
м. 23	Хлорированный винилхлорид	Бутадиен-со-акрилонитрил
м. 25	Винилиденхлорид	Этилен-со-винилацетат
м. 30	Винилиденхлорид	Винилхлорид-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
м. 34	Винилиденфторид	Винилиденфторид-со-тетрахлорэтилен
м. 43	Винилбутираль	N-Винилпирролидон-со-винилацетат
м. 45	Винилбутираль	Стирол-со-малеиновой кислоты
м. 50	Винилпирролидон	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
м. 51	Винилпирролидон	N-Винилпирролидон-со-винилацетат
м. 54	Эпихлоргидрин	Стирол-со-метилметакрилат
м. 55	Эпихлоргидрин	Стирол-со-акрилонитрил
м. 84	Уретан	Винилхлорид-со-винилацетат
м. 85	Уретан	Винилхлорид-со-винилпропионат
м. 86	Уретан	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
м. 87	Уретан	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
м. 88	Уретан	N-Винилпирролидон-со-винилацетат
м. 99	Эфир (сложный)	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
м. 100	Эфир (сложный)	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты

Продолжение таблицы 2.3

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II
м. 101	Эфир (сложный)	N-Винилпирролидон-со-винилацетат
м. 104, м. 114	Различные смолы	Винилхлорид-со-винилацетат
м. 105, м. 107	Различные смолы	Бутадиен-со-акрилонитрил
м. 111, м. 113		
м. 106, м. 108	Различные смолы	Карбоксилированный бутадиен-со-акрилонитрил
м. 109	Различные смолы	Этилен-со-винилацетат
м. 117	Инденовая смола	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
м. 119	Различные смолы	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 4	Этилен-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилацетат
н. 6	Этилен-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
н. 7	Этилен-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота
н. 8	Этилен-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 10	Этилен-со-винилацетат	Стирол-со-малеиновая кислота
н. 11	Этилен-со-винилацетат	Стирол-со-эфир малеиновой кислоты
н. 14	Бутадиен-со-стирол	Бутадиен-со-акрилонитрил
н. 15	Бутадиен-со-стирол	Винилхлорид-со-винилацетат
н. 21	Бутадиен-со-акрилонитрил	Винилхлорид-со-винилацетат
н. 22	Бутадиен-со-акрилонитрил	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
н. 23	Бутадиен-со-акрилонитрил	Винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота
н. 24	Бутадиен-со-акрилонитрил	Винилхлорид-со-винилпропионат
н. 25	Бутадиен-со-акрилонитрил	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 28	Бутадиен-со-акрилонитрил	Стирол-со-акрилонитрил
н. 31	Бутадиен-со-акрилонитрил	Карбоксилированный бутадиен-со-акрилонитрил
н. 32	Винилхлорид-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилпропионат
н. 33	Винилхлорид-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
н. 34	Винилхлорид-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота

Продолжение таблицы 2.3

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II
н. 35	Винилхлорид-со-винилацетат	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 36	Винилхлорид-со-винилацетат	N-Винилпирролидон-со-винилацетат
н. 43	Винилхлорид-со-винилацетат	Карбоксилированный бутадиен-со-акрилонитрил
н. 44	Винилхлорид-со-винилпропионат	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
н. 45	Винилхлорид-со-винилпропионат	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 48	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт	Винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота
н. 49	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 50	Винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 51	Винилацетат-со-N-винилпирролидон	Винилхлорид-со-винилацетат-со-виниловый спирт
н. 52	Винилацетат-со-N-винилпирролидон	Винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота
н. 53	Винилацетат-со-N-винилпирролидон	Винилхлорид-со-винилиденхлорид-со-эфир акриловой кислоты
н. 61	Стирол-со-малеиновая кислота	Стирол-со-эфир малеиновой кислоты
н. 63	Стирол-со-малеиновая кислота	Винилхлорид-со-винилацетат-со-малеиновая кислота
н. 69	Этилакрилат-со-метилметакрилат	Бутилакрилат-со-метилметакрилат
н. 70	Этилакрилат-со-акриловая кислота	Этилакрилат-со-метакриловая кислота
н. 71	Этилакрилат-со-метакриловая кислота	Метилметакрилат-со-метакриловая кислота

Таблица 2.4

Смеси трех полимеров, которые могут быть совместимыми при определенных условиях при комнатной температуре

Система	Мономерное звено полимера I	Мономерное звено полимера II	Мономерное звено полимера III
о.1	Этилен	Винилхлорид	Этилен-со-N-метил-N-винилацетамид
о.2	Хлоропрен	Винилхлорид	Акрилонитрил
о.3	Хлоропрен	Винилхлорид	Винилиденхлорид
о.5	Хлоропрен	Винилацетат	Винилиденхлорид
о.6	Хлоропрен	Винилацетат	Акрилонитрил
о.7	Винилхлорид	ϵ -Капролактон	Этилен-со-N-метил-N-винилацетамид

IV. СХЕМА ПРЕДСКАЗАНИЯ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

А. Обзор литературы

Скотт [58] сравнил результаты своих теоретических расчетов для систем полимер А — полимер В — растворитель с экспериментальными данными Добри и Бойер-Кавеноки [78] и пришел к выводу, что в общем они согласуются. Его предсказание, что $(\chi_{AB})_{кр}$ должно быть очень малым для двух полимеров достаточной степени полимеризации, подтверждалось тем экспериментальным фактом, что лишь незначительная часть (около 10%) всех исследованных полимерных пар оказались совместимыми. В большинстве случаев подтверждалось также предсказание Скотта, что если какая-либо пара полимеров разделяется на фазы в каком-нибудь растворителе, то для нее фазовое разделение будет наблюдаться и во всех других растворителях. Однако его предположение о том, что критическая концентрация полимера при фазовом разделении не зависит от растворителя, оказалось несостоятельным. В одном случае (смеси ацетата целлюлозы с нитроцеллюлозой) фазовое разделение наблюдалось при очень малых концентрациях полимеров в таком растворителе, как ацетон, но не происходило ни при каких концентрациях в другом растворителе — уксусной кислоте. Это противоречит выводам Скотта, однако это не должно вызывать удивления. В этой системе возможно образование водородных связей, а теория растворов полимеров Флори — Хаггинса не учитывает специфического взаимодействия между молекулами, в частности образования водородных связей. Наличие водородных связей может значительно расширить круг совместимых полимеров по сравнению с прогнозами, основанными на теории Флори — Хаггинса.

Важная роль молекулярного веса для совместимости полимеров, предсказанная Скоттом, была отмечена Добри. Например, степень совместимости системы б.1 [ацетат целлюлозы (I) и поливинилацетат (II)]

значительно меньше, когда молекулярный вес (\overline{M}_w) I составлял $5,6 \cdot 10^4$, а II — $9,7 \cdot 10^4$, по сравнению с тем, когда молекулярный вес I был равен $1,6 \cdot 10^4$, а II — $3,9 \cdot 10^4$; смесь низкомолекулярных полимеров растворялась в ацетоне до концентрации 3,8%, в то время как растворимость смеси высокомолекулярных полимеров ограничивалась концентрацией 1,4% и меньше.

Последующие исследования также качественно подтвердили теоретические выводы Скотта. Подобные исследования были проведены на системе полистирол—полипропилен—толуол [55] и на системе каучук—полиметилметакрилат в бензоле или в *n*-бутилацетате [110]. В этих исследованиях получены достаточно полные фазовые диаграммы тройных систем, наличие которых необходимо для детального сравнения с теорией. В литературе имеются также фазовые диаграммы для следующих систем полимер—полимер—растворитель: полистирол—полибутadiен—толуол (бензол или CCl_4) [155] или тетралин [158]; полистирол—поли-*n*-хлорстирол—бензол [184]; полистирол—нитроцеллюлоза—метилэтилкетон или хлороформ (CHCl_3) [78]; полистирол—поливинилацеталь— CHCl_3 [78]; нитроцеллюлоза—поливинилацеталь—метилэтилкетон [78]; каучук—полистирол—бензол [78]; линейный полиэтилен—атактический или изотактический полипропилен—дифениловый эфир [52]; поли-1,1,2-трихлорбутadiен-1,3—хлорированный поли-*цис*-1,4-изопропен— CCl_4 [230]; смеси состава 1:1 полистирол—полидиметилсилоксан в этилацетате и полиизобутен—полидиметилсилоксан в феноле [202]. Были опубликованы также фазовые диаграммы низко- и высокомолекулярных полимеров в отсутствие растворителя: полиизобутилен—полидиметилсилоксан [227], полиизопрен—полистирол [52, 107], полистирол—полибутен-1 [173], полистирол—поливинилметилэфир [41, 54, 74], полибутен—поливинилтолуол-*со*- α -метилстирол [241], полиметилметакрилат—полистирол-*со*-акрилонитрил [220] и поли- ϵ -капролактон—полистирол-*со*-акрилонитрил [74]. Многие из полученных фазовых диаграмм согласуются с предсказаниями Скотта, однако для некоторых наблюдается появление НКТС или бинодалей (рис. 2.1 и 2.2).

В литературе имеется одна фазовая диаграмма для трехкомпонентной полимерной системы: полистирол—полиметилметакрилат—полистирол-*со*-метилметакрилат [251].

В работе [265] для расчета спинодалей в НКТС для системы поливинилхлорид—поли- ϵ -капролактон использована теория уравнения состояния и данные газожидкостной хроматографии, в которой полимерные смеси служили носителями.

Предсказание Скотта [68] о том, что два статистических сополимера с одними и теми же мономерными звеньями, но различного состава не будут совмещаться, было подтверждено во многих работах, суммированных в разд. Приложения. Если, для примера, сравнить данные Молау [260] по смесям сополимеров полистирол—полиакрилонитрил различного состава, то можно отметить, что эти результаты не полностью

согласуются с простым уравнением Скотта (13), приведенным в этой главе, и тем не менее такое сравнение весьма наглядно. Уравнение (13) может быть использовано для расчета максимальной разности параметров растворимости δ сополимеров, при которой появляется фазовое разделение. Все образцы в работе Молау имели молекулярный вес $\overline{M}_w = 10^5$, и для температуры $T = 300$ К и $\rho \approx 1$ получаем $\Delta\delta = 0,18$. При разумных значениях параметров растворимости гомополимера полистирола $\delta = 9,0$ и полиакрилонитрила $\delta = 12,7$ и использовании уравнения (14) для расчета параметров растворимости сополимеров получим $\Delta\delta = 3,7 \Delta\Phi_A$, где $\Delta\Phi_A$ — разность объемной доли полиакрилонитрила в сополимерах. Исходя из полученного выше значения $\delta = 0,18$ находим критическое значение $\Delta\Phi_A = 0,049$. Таким образом, для появления фазового разделения состав сополимеров молекулярного веса 10^5 должен различаться на 4,9 об.% полиакрилонитрила. Молау экспериментально установил, что для появления фазового разделения достаточно различия на 3,5—4,5 об.% полиакрилонитрила. Критическое значение $\Delta\Phi_A$, определенное на основании уравнений (3а), (12) и (14) для критических условий двухкомпонентной смеси сополимеров, составляет 0,030. Это расчетное значение хорошо согласуется с экспериментальными данными Молау, особенно если учесть полидисперсность исследованных образцов.

Здесь необходимо подчеркнуть, что хорошее соответствие теоретических расчетов с экспериментальными данными получено для системы в отсутствие растворителя. Для систем, содержащих растворитель, согласие теории с экспериментом более качественное. Для такого различия могут быть две причины. Первая из них обсуждалась в разд. II, В при рассмотрении теорий растворов полимеров, основанных на уравнении состояния. Там отмечалось, что теория Флори—Хаггинса хорошо работает в том случае, когда компоненты смеси характеризуются близкими коэффициентами теплового расширения. Поскольку коэффициенты теплового расширения большинства полимеров значительно меньше, чем большинства растворителей, теория Флори—Хаггинса должна лучше выполняться для смесей полимеров в отсутствие растворителей.

Вторая возможная причина не связана с теориями растворов полимеров, основанными на рассмотрении уравнения состояния, а заключена в уравнении (12). Согласно этому уравнению, параметр взаимодействия χ_{AB} определяется лишь энергиями взаимодействия между молекулами. При использовании теории Флори—Хаггинса для анализа поведения смесей, молекулы компонентов которых сильно различаются, т.е. смесей полимер—растворитель, возникает необходимость, как отметил в свое время Хаггинс [63], учитывать и энтропийный вклад в χ_{AB} , и потому для этого случая уравнение (12) становится некорректным. Для смесей полимеров этот энтропийный вклад отсутствует, и уравнение (12) совершенно корректно. В связи с этим можно сделать вывод, что теория Флори—Хаггинса позволяет предсказать совместимость в смесях полимер—полимер более точно, чем в смесях полимер—раствори-

тель. Эти проблемы возникают и при анализе поведения смесей полимеров очень малого молекулярного веса. Например, Аллен с сотр. [227] установил, что значение χ_{AB} для смеси полидиметилсилоксана (молекулярный вес 850, 1350, 17000) и полиизобутилена (молекулярный вес 250, 440) включает энтропийную составляющую. При сравнении теории с экспериментом в данном случае низкомолекулярный полиизобутилен можно рассматривать скорее как растворитель, чем как полимер.

Во многих работах при анализе состава фаз в системах полимер А — полимер В — растворитель было установлено, что каждая фаза содержит как оба полимера, так и растворитель. Таким образом, фазовое разделение не позволяет полностью разделить полимеры, если только не использовать несколько стадий разделения. Такое поведение также предсказано в теоретическом анализе Скотта [58]. В смеси двух полимеров в отсутствие растворителя образующиеся при разделении фазы также не являются чистыми компонентами, если только χ_{AB} действительно не очень велико. Для примерной оценки объемной доли полимеров А и В в сосуществующих фазах можно использовать уравнение (5), а точный расчет может быть выполнен по уравнениям (6a) и (6b).

Присутствие полимера А в фазе полимера В (и наоборот) обнаруживается при экспериментальном определении температур стеклования этих сосуществующих фаз. Температуры стеклования компонентов в смеси часто отличаются от температур стеклования гомополимеров, причем их смещение происходит в направлении второго компонента. Такое поведение можно объяснить именно тем, что сосуществующие фазы являлись в действительности смесями, а не чистыми компонентами. Например, Бойер и Спенсер [176] заметили, что $T_{ст}$ полистирольной фазы в смеси полистирол — полиизобутилен была на 4°C (и более) ниже, чем $T_{ст}$ чистого полистирола. Аналогичным образом Барес и Пегареро [266] объяснили понижение $T_{ст}$ микрофазы поливинилхлорида в сополимере, в котором поливинилхлорид был привит к этилен-пропиленовой цепи, предположив, что микрофаза поливинилхлорида содержит определенное количество этилен-пропиленовых цепей.

Шнайер [267] на основании рассмотрения теплот смешения и параметров растворимости провел анализ совместимости в смесях полимер — полимер. Его подход существенно отличается от трактовки теплот смешения, данной в этой главе, и дальше обсуждаться не будет, так как отсутствие оценок для энтропии смешения не позволяет рассмотреть зависимость совместимости от такого важного параметра, как молекулярный вес.

Б. Простая схема, основанная на теории Флори — Хаггинса

1. Параметры растворимости

Уравнения (1) — (14) в принципе позволяют рассчитать растворимость двух полимеров, если известны их параметры растворимости и молекулярные веса. Для многих гомополимеров и некоторых сополи-

меров имеются таблицы параметров растворимости. Такие таблицы можно найти у Брэндрапа и Иммергута [268], Шварца [269, 270], Гардона [271] и Баррелла [272]. Однако пользоваться этими таблицами следует с осторожностью. Экспериментальные методы определения параметров растворимости полимеров основаны на изучении полимеров в растворах или в набухшем состоянии, т. е. когда параметр взаимодействия полимер — растворитель включает энтропийный вклад, что, как указывалось выше, осложняет теоретический анализ. Часто оказывается, что экспериментально определенные параметры растворимости для одного и того же полимера сильно варьируют, причем их величина зависит как от метода определения, так и от самого экспериментатора. Обычно используется два метода: а) исследование набухания сшитого полимера в различных растворителях; при этом предполагается, что параметр растворимости полимера равен параметру растворимости того растворителя, в котором он больше всего набухает; б) измерение внутренней вязкости растворенного полимера, причем в этом методе предполагается, что параметр растворимости полимера равен параметру растворимости того растворителя, вязкость в котором имеет наибольшее значение. Для одного и того же полимера эти методы часто приводят к различным результатам, зависящим от природы растворителей, которые могут быть неполярными, полярными или способными образовывать водородные связи.

В связи с этим концепцию параметров растворимости часто критикуют и еще чаще усложняют путем введения соответствующих вкладов, отвечающих неполярным и полярным взаимодействиям, а иногда и водородным связям. Хотя эти идеи полезны, они усложнили бы простую схему, которая предлагается далее, и потому в этой главе используется самое простое понятие параметра растворимости. Для тех, кто хочет использовать концепцию параметра растворимости более широко и глубоко, могут оказаться полезными следующие литературные источники: обсуждение сильных и слабых сторон концепции параметров растворимости с рассмотрением проблемы водородных связей проведено в [273]; вклады неполярных и полярных взаимодействий в параметр растворимости рассмотрены в [177, 274, 275]; вклады неполярных, полярных взаимодействий и водородных связей в параметр растворимости обсуждаются также в [276, 277].

Использование заимствованных из различных источников параметров растворимости при анализе совместимости в различных системах полимер — полимер позволило автору сделать вывод, что наиболее точные прогнозы совместимости получаются при использовании расчетных, а не экспериментальных параметров растворимости. Эти расчетные значения параметров растворимости в конце концов основаны на экспериментально определенных параметрах растворимости чистых растворителей, суммированных в таблицах Смолла [278]. Смолл установил, что параметры растворимости растворителей зависят в общем случае от структуры молекул растворителя, их плотности и молекуляр-

ного веса. Его схема расчета применима и для полимеров, т.е.

$$\delta = \rho \sum F_i / M, \quad (17)$$

где ρ — плотность полимера при необходимой температуре, M — молекулярный вес повторяющегося звена полимера и $\sum F_i$ — сумма всех молярных констант притяжения химических групп в повторяющемся звене полимера. Табл. 2.5 является пересмотренной формой таблиц Смолла.

Недавно Хой [279] вновь проанализировал большое количество данных для растворителей и их параметров растворимости и составил новый вариант таблиц Смолла для молярных констант притяжения, используемых в уравнении (17). Эти новые значения молярных констант притяжения приведены в табл. 2.6. В разд. IV, А при расчетах использовались параметры растворимости $\delta = 9,0$ для полистирола и $\delta = 12,7$ для полиакрилонитрила, полученные на основании данных табл. 2.5 и 2.6 и значения плотностей 1,05 и 1,18 для полистирола и полиакрилонитрила соответственно при 25°C. В этом расчете случайно оказалось, что данные табл. 2.5 и 2.6 приводят к абсолютно одним и тем же значениям параметров растворимости. Заметим, что при использовании табл. 2.6 в $\sum F_i$ следует ввести дополнительные вклады, обусловленные структурными характеристиками.

Хой установил, что эта схема молярных констант притяжения неприменима к кислотам, спиртам и другим соединениям, способным к ассоциации. Однако и эти соединения можно анализировать при помощи данной схемы, если учесть тип ассоциации их молекул. Например, карбоновая кислота может существовать либо в виде мономера, либо в виде димера. Уксусная кислота также может существовать как в виде мономера (параметр растворимости такой неассоциированной молекулы равен 13,01), так и в виде димера (параметр растворимости 9,19). Этот пример показывает, что соединения типа уксусной кислоты могут характеризоваться двумя различными параметрами растворимости: в одних случаях они ведут себя как соединения с $\delta = 13,01$, в других — как соединения с $\delta = 9,19$. В некоторых соединениях возможно образование внутримолекулярных водородных связей, и они также характеризуются двумя различными параметрами растворимости. Хой высказал предположение, что подобные случаи могут встретиться и среди полимеров, и это может объяснять более высокую совместимость некоторых полимеров, способных к образованию водородных связей. Расчеты совместимости таких полимеров должны проводиться очень осторожно.

2. Порядок расчета совместимости

а. Рассчитать параметр растворимости каждого полимера. Этот расчет может быть выполнен для любого гомополимера по уравнению (17) с использованием табл. 2.5 и 2.6, если известна плотность полимера при температуре, для которой проводится расчет. Естественно, что расчет параметров растворимости должен проводиться для обоих полиме-


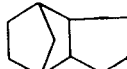
Таблица 2.5

Молярные константы притяжения различных химических групп
(пересмотренные таблицы Смолла [278])

Группа	Молярная константа притяжения, (кал/см ³) ^{1/2} /моль	Группа	Молярная константа притяжения, (кал/см ³) ^{1/2} /моль
С одинарной связью		H (различные соединения)	80—100
—CH ₃	214	O (простые эфиры)	70
—CH ₂ —	133	CO (кетоны)	275
—CH <	28	COO (сложные эфиры)	310
>C <	—93	CN	410
С двойной связью		Cl	260 (среднее значение)
CH ₂ =	190	Cl (монозамещенные)	270
—CH=	111	Cl (двузамещенные, как в >CCl ₂)	260
>C=	19	Cl (тризамещенные, как в —CCl ₃)	250
С тройной связью		Br (монозамещенные)	340
CH≡C—	285	I (монозамещенные)	425
—C≡C—	222	CF ₂ } (только n-фторуглероды)	150
Ароматические		CF ₃ }	274
Фенил	735	S (сульфиды)	225
Фенилен (o, m, p)	685	SH (тиолы)	315
Нафтил	1146	ONO ₂ (нитраты)	~440
Другие		NO ₂ (алифат. нитросоединения)	~440
5-членное кольцо	105—115	PO ₄ (органические фосфаты)	~500
6-членное кольцо	95—105	Si (кремнийсодержащие соединения)	—38
С сопряженными связями	20—30		

Таблица 2.6

Молярные константы притяжения различных химических групп
(таблицы Хоя [279])

Группа	Молярная константа притяжения, (кал/см ³) ^{1/2} /моль	Группа или структура	Молярная константа притяжения, (кал/см ³) ^{1/2} /моль
—CH ₃	147,3	—S—	209,42
—CH ₂ —	131,5	Cl ₂	342,67
>CH—	85,99	Cl (первичный)	205,06
		Cl (вторичный)	208,27
—C—	32,03	Cl (аромат.)	161,0
CH ₂ =	126,54		257,8
—CH=	121,53	Br (аромат.)	205,60
>C=	84,51	F	41,33
—CH= (аромат.)	117,12	Структуры	
—C= (аромат.)		с сопряженными	
—O— (эфир, ацетали)	98,12	связями	23,26
—O— (эпоксиды)	114,98	цис	—7,13
—COO—	176,20	транс	—13,50
>C=O	326,58	4-членное кольцо	77,76
—CHO	262,96	5-членное кольцо	20,90
(CO) ₂ O	292,64	6-членное кольцо	—23,44
—OH→	567,29	о-Замещенные	9,69
—Н (кислотные димеры)	225,84	м-Замещенные	6,6
ОН (аромат.)	—50,47	п-Замещенные	40,33
NH ₂	170,99		22,56
—NH—	226,56		
—N—	180,03		62,5
C≡N	61,08		
NCO	254,56		
	358,66		

ров при одинаковой температуре. Если один или оба полимера являются статистическими сополимерами, то расчет по уравнению (17) должен быть выполнен для всех гомополимеров, соответствующие мономерные звенья которых могут присутствовать в сополимере. После этого параметр растворимости сополимера рассчитывается по уравнению (14) с учетом весовых долей. (В литературе приводится [280] схема расчета параметра растворимости сополимеров на основе молекулярного веса повторяющихся звеньев. Эта схема отличается от подхода, описанного в этой главе.) Следует отметить, что уравнение (17), поскольку оно

включает плотность полимера, часто приводит к разным значениям параметров растворимости для полимеров с различной степенью тактичности. Этот вывод подтверждают некоторые экспериментальные данные, полученные для полиметилметакрилата и поли-α-метилстирола различной степени тактичности [281].

6. Рассчитать параметр взаимодействия между полимерами. Такой расчет может быть выполнен по уравнению (12), в котором δ_A и δ_B — параметры растворимости, рассчитанные по схеме, изложенной в п. «а», T — температура в градусах Кельвина, R — газовая постоянная, равная 1,987 кал·моль⁻¹·град⁻¹, и V_r — сравнительный объем (см³/моль), обычно принимаемый равным 100 см³/моль, как уже отмечалось выше в этой главе. Именно для этого значения V_r и температуры 25°С уравнение (12) приобретает вид

$$\chi_{AB} \approx (\delta_A - \delta_B)^2 / 6, \quad (18)$$

в котором его очень просто использовать для расчетов.

в. Использовать для расчета критического значения $(\chi_{AB})_{кр}$ уравнение (3а), если термин «совместимость» используется для обозначения растворимости при всех составах композиции. Уравнение (3а) включает степень полимеризации каждого полимера, выраженную через сравнительный объем V_r . В связи с этим возникает две проблемы. Эти степени полимеризации рассчитываются на основе повторяющегося звена полимера, молярный объем которого равен сравнительному объему V_r , скажем 100 см³/моль. Однако далеко не все полимеры имеют повторяющееся звено с таким молярным объемом. Тем не менее степень полимеризации, которую следует использовать в уравнении (3а), например x_A , можно рассчитать на основании действительной степени полимеризации x , если известен молярный объем V повторяющегося звена полимера, по уравнению

$$x_A = (\bar{V}/V_r)x. \quad (19)$$

Часто уравнением (19) можно и не пользоваться, так как достаточно хорошее приближение получается из соотношения $x_A = M_A/100$, где M_A — молекулярный вес полимера. Для того чтобы предсказать, будут ли данные полимеры совместимы или нет, необходимо знать их молярный молекулярный вес. Табл. 2.7 демонстрирует, как изменяется значение $(\chi_{AB})_{кр}$ с изменением степени полимеризации для двух полимеров при условии, что $x_A = x_B$. В табл. 2.7 приведены также максимальные разности параметров растворимости двух полимеров, при которых возможна совместимость для данной степени полимеризации. Во многих случаях $x_A = x_B = 100$ соответствует полимерам молекулярного веса 10 000, а $x_A = x_B = 1000$ — полимерам молекулярного веса 100 000. Для гомополимеров при больших молекулярных весах значения $(\chi_{AB})_{кр}$ или $|\delta_A - \delta_B|_{кр}$ становятся очень малыми.

г. Сравнить значение $(\chi_{AB})_{кр}$, полученное в п. «в», со значением χ_{AB} ,

Таблица 2.7

Значения $(\chi_{AB})_{кр}$ при $\chi_A = \chi_B$		
$\chi_A = \chi_B$	$(\chi_{AB})_{кр}$	$ \delta_A - \delta_B _{кр}$
50	0,040	0,49
100	0,020	0,35
200	0,010	0,25
300	0,0067	0,20
500	0,0040	0,15
1000	0,0020	0,11
2000	0,0010	0,077
3000	0,00067	0,063
5000	0,00040	0,049

полученным в п. «б». Если $\chi_{AB} > (\chi_{AB})_{кр}$, то эти два полимера должны быть несовместимыми при определенных соотношениях. Чем больше разница между этими двумя значениями χ_{AB} , тем меньше область составов, в которой данные полимеры будут совмещаться.

д. Использовать для расчета $(\chi_{AB})_{сп}$ уравнение (5), если необходимо, чтобы полимеры совмещались лишь при определенных составах. Состав в уравнении (5) выражен в объемных долях, однако можно использовать и весовые доли. Если $\chi_{AB} \geq (\chi_{AB})_{сп}$, то в данной смеси будет, вероятно, происходить фазовое разделение.

е. Следует помнить, что эти расчеты приближительны. Они могут служить хорошим путеводителем, но, как это обычно бывает с расчетами, они не могут заменить эксперимент.

В. Анализ простой схемы и сравнение с экспериментальными данными

Прокомментируем теперь вновь основные положения теории растворов полимеров Флори—Хаггинса и напомним основные предосторожности, которые необходимо иметь в виду при использовании предложенной выше «простой схемы». Наконец, кратко рассмотрим данные, приведенные в этой главе.

Во-первых, можно ожидать, что эта схема будет лучше работать для полимеров в отсутствие растворителя, особенно для полимеров с близкими коэффициентами теплового расширения.

Во-вторых, эта схема будет лучше выполняться для полимеров близкой полярности и с близкой способностью к образованию водородных связей. Хуже всего эта схема должна предсказывать совместимость полимеров, один из которых является донором протонов, а другой — их акцептором, поскольку в таких системах возможно образование комплексов.

В-третьих, несмотря на то что способность к образованию водородных связей полимеров необходимо выражать дополнительными характеристиками (кроме полярности), тем не менее в большинстве случаев нет необходимости вообще рассматривать специфические взаимодействия между полимерами, обусловленные их полярностью, поскольку их учитывает концепция параметров растворимости.

Эти положения могут быть проиллюстрированы любым исследователем, имеющим дело со смесями полимеров. Однако, как мы увидим далее, существует ряд систем, которые не удовлетворяют этой схеме. Кроме того, использование такой схемы является не таким простым делом, как это кажется сначала. Если один из смешиваемых полимеров находится в стеклообразном состоянии, а другой — в высокоэластическом при представляющей интерес температуре, то возникает вопрос, нужно ли использовать в уравнении (17) действительные значения плотности полимеров или попытаться рассчитать плотность смеси в предполагаемом состоянии, например каучукоподобном, и использовать то значение плотности, которое стеклообразный полимер имел бы при данной температуре, если бы он был в каучукоподобном состоянии. (Такой расчет может быть сделан путем экстраполяции плотности полимера от температур, при которых он находится в каучукоподобном состоянии.) Это сложный вопрос, на который в настоящее время нет ответа. Следует лишь отметить, что всегда будет существовать потребность в экспериментальном определении совместимости.

Теперь можно поставить вопрос, сколько же полимерных пар, приведенных в табл. 2.1 и 2.2, будут совместимыми согласно предложенной схеме расчета. Совместимость большинства систем, включающих сополимеры, также легко предсказать, поскольку в зависимости от состава их параметр растворимости изменяется в пределах, ограниченных параметрами растворимости соответствующих гомополимеров. Например, параметр растворимости сополимера стирола с акрилонитрилом изменяется от значения 9,0, соответствующего параметру растворимости полистирола, до значения 12,7, соответствующего параметру растворимости полиакрилонитрила. Вероятно предположить, что сополимер стирола с акрилонитрилом промежуточного состава совместим с любым полимером, параметр растворимости которого находится в этой области. На практике же всегда приходится экспериментально устанавливать, сополимер какого состава является действительно совместимым.

Совместимость многих смесей гомополимер — гомополимер, приведенных в табл. 2.1 и 2.2, предсказать сложно. Например, в нитроцеллюлозе возможно образование водородных связей, поэтому трудно делать какие-либо прогнозы относительно совместимости этого полимера. Системы ж. 12 поливинилацетат — поливинилнитрат, з. 30 полистирол — поливинилметилэфир и з. 31 полистирол — поли-2,6-диметил-1,4-фенилновый эфир, согласно прогнозам, должны быть несовместимыми. Расхождение с теорией Флори—Хаггинса связано, по-видимому, с разли-

нием имеющихся в настоящее время параметров уравнения состояния этих полимерных пар.

Совместимость некоторых приведенных в этих таблицах пар гомополимер—гомополимер эта схема предсказывает очень хорошо. Например, система и. 18 полиизопропилакрилат—полиизопропилметакрилат, система г.29 поливинилхлорид—поли-ε-капролактон и система 3.9 полистирол—поли-α-метилстирол, согласно этой схеме, совместимы, или же по этой схеме можно точно предсказать реальные условия совместимости (как в случае системы 3.9) [181].

Приведенные выше замечания позволяют сделать несколько выводов:

1. Предлагаемая схема расчета совместимости работает лишь для некоторых полимерных систем, однако точность предсказания не зависит от полярности полимеров.

2. Экспериментально, вероятно, можно будет обнаружить еще ряд пар совместимых полимеров, совместимость которых предсказать не удастся.

3. Необходимо определить параметры уравнения состояния многих полимеров, т.е. плотность, коэффициент теплового расширения и коэффициент изотермической сжимаемости, как можно в более широком интервале температур.

В табл. 2.8 приведены рассчитанные значения параметров раствори-

Таблица 2.8

Некоторые рассчитанные значения параметров растворимости

Мономерное звено	Плотность, использованная при расчетах, г/см ³	δ
Винилметилэфир	1,05	8,1
α-Метилстирол	1,066	8,93
Стирол	1,05	9,05
Изопропилметакрилат	1,037	9,02
Этилакрилат	1,06	9,16
Метилметакрилат	1,188	9,24
ε-Капролактон	1,10	9,41
Винилхлорид	1,37	9,44
Винилацетат	1,19	9,48
2,6-Диметил-1,4-фениленовый эфир	1,06	9,5 (Хой, табл. 2.6) 10,21 (Смолл, табл. 2.5)
Винилнитрат	1,56	10,5
Акрилонитрил	1,18	12,7

мости для упомянутых выше полимеров и значения плотностей, примененных в расчетах по уравнению (17) с указанием случаев использования данных табл. 2.5 и 2.6.

ПРИЛОЖЕНИЕ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО СМЕСЯМ ПОЛИМЕРОВ.

Категория (группа), в которой приведена данная полимерная пара, определяется по первому полимеру, например система ацетат целлюлозы—поливинилацетат находится в группе Б, а не в группе Ж. Однако большинство смесей двух сополимеров, за исключением производных целлюлозы и акриловых сополимеров, приведено в категории Н. Соплимеры с широкой вариацией композиционной неоднородности и смеси сополимеров одних и тех же мономеров, но с различным их содержанием сгруппированы в категории П. Внутри всех категорий полимерные смеси пронумерованы, так что обозначение каждой полимерной смеси включает указание категории и номера полимерной пары внутри этой группы.

Каждая смесь полимеров охарактеризована как совместимая, совместимая при определенных условиях, почти совместимая, несовместимая или неопределенная. Эти характеристики часто дополняются выражениями «вероятно», «может быть» или «должна быть». Во многих случаях такие выводы можно сделать из приведенных в литературе экспериментальных данных, однако иногда они представляют суждение автора этого обзора, основанные на рассматриваемых экспериментальных результатах. Выражения «почти совместимые» или «должны быть совместимыми» иногда характеризуют совместимость, зависящую от условий; если два полимера почти совместимы, то образцы низкого молекулярного веса могут быть совместимыми, а высокомолекулярные полимеры несовместимы. Бывает так, что смесь кажется совместимой при получении пленок из одного растворителя, в то время как при формировании пленок из другого растворителя та же самая смесь оказывается несовместимой. Смеси, содержащие малые количества одного из полимеров, могут быть совместимыми, а при сравнимом соотношении тех же полимеров оказываются несовместимыми. Все эти вопросы обсуждаются в этой главе. Выражение «должны быть совместимыми при определенных условиях» используется в тех случаях, когда по крайней мере один из полимеров в смеси—сополимер и в состав обоих полимеров входит один и тот же мономер.

Некоторые из гомополимеров в действительности являются сополимерами, например ацетат целлюлозы и другие ее производные, а также различные хлорированные каучуки. Такие полимеры приведены в соответствующих группах, а не в разделе «Смеси сополимеров». Как правило, информация о составе таких сополимеров отсутствует и потому для различных образцов можно получить разные результаты. При характеристике таких сополимеров иногда фигурирует выражение «неопределенно», особенно в тех случаях, когда разными исследователями получены различные результаты на сополимерах отличающегося состава. Везде, где это необходимо, такая возможность отмечается. Термин «неопределенно» используется также тогда, когда полученные разными исследователями экспериментальные результаты противоречат друг другу.

В тех случаях, когда было возможно привести значения молекулярных весов или эквивалентную информацию относительно смесей полимеров, она дается. По возможности указаны также составы сополимеров, особенно коммерческих. Иногда, как уже отмечалось в разд. I,Б, идентифицировать полимер на основании его торговой марки не удалось; особенно это касается полимеров, приведенных в работе Гроссе и Фрайзе [16]. Такие полимеры в этой главе не рассматриваются.

А. Смеси различных производных целлюлозы

а.1. Ацетат целлюлозы (I)—нитроцеллюлоза (II). Неопределенно: фазовое разделение не наблюдается в растворе ацетона, если I содержит 56% ацетатных групп и имеет вязкость в ацетоне $[\eta] = 2,00$, а II содержит 11,9% (несколько больше, чем динитрат) и имеет $[\eta] = 1,90$ в ацетоне [76, 77]; фазовое разделение наблюдается в растворе ацетона при содержании полимеров выше 5,5%, когда I имеет $M_n = 5,6 \cdot 10^4$, $[\eta] = 1,70$ в ацетоне, а II имеет $M_n = 9,2 \cdot 10^4$, $[\eta] = 2,6$ в ацетоне; эти образцы полностью совместимы при всех соотношениях в уксусной кислоте [78]. Фазовое разделение в циклогексаноне смеси состава 1/1; пленки непрозрачны, если II—полимер марки AS 5-6 sec, RS 15-20 sec фирмы Hercules, Inc., а I—диацетат целлюлозы марки 394-60 Estman Chemical Co. [79]. Для составов I/II от 3/7 до 8,5/1,5 в ацетоне наблюдается фазовое разделение, если I содержал 52,3% ацетильных групп и имел $M_n = 8,1 \cdot 10^4$, а II содержал 11,9% N и имел $M_n = 8,3 \cdot 10^4$ [80]. При смешении дайзеру L-AC (I) и RS-1/2 фирмы Asahi Kasei Co. (II) образуются неомогенные растворы и мутные пленки. Смеси I/II являются несовместимыми в интервале составов от 4/1 до 1/4 как в растворе, так и в пленках, если в качестве II используется нитроцелл E 620, а в качестве I либо целлит Т (триацетат целлюлозы, содержащий 60—61% кислотных групп), либо целлит L (диацетат целлюлозы, содержащий 53,5% кислотных групп), за исключением целлита L при соотношении I/II = 4/1 [16].

а.2. Ацетат целлюлозы (I)—этилцеллюлоза (II). Несовместимы: для различных образцов в различных растворителях и пленках наблюдается фазовое разделение [16, 37, 78, 79].

а.3. Ацетат целлюлозы (I)—бензилцеллюлоза (II). Несовместимы: в нескольких образцах наблюдалось фазовое разделение в растворе и в пленках [16, 78].

а.4. Ацетат целлюлозы (I)—ацетат целлюлозы (II). Совместимы при определенных условиях (эти полимеры в действительности представляют собой сополимеры). В ацетоне наблюдается фазовое разделение, если I содержит 56% ацетильных групп и имеет $[\eta] = 2,00$ в ацетоне, а II имеет 48% ацетильных групп и $[\eta] = 1,25$ в ацетоне [76, 77]. Считается, что полимеры совместимы в растворе этиленхлоридина и в пленках при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, если I является целлитом Т (триацетат целлюлозы, содержащий 60—61% кислотных групп) и II является целлитом L (диацетат целлюлозы, содержащий 53,5% кислотных групп), однако пленки, полученные из смеси CHCl_3 —ацетон состава 1/1, являются несовместимыми [16].

а.5. Ацетат целлюлозы (I)—ацетопропионат целлюлозы (II). Несовместимы: для смеси 1/1 в циклогексане наблюдалось фазовое разделение, а пленка была непрозрачной, если I представлял собой диацетат целлюлозы 394-60 фирмы Eastman Chemical Co., а II—319 E-40001-H6 фирмы Tennessee Eastman [79].

а.6. Ацетат целлюлозы (I)—ацетобутират целлюлозы (II). Несовместимы: для нескольких образцов наблюдалось фазовое разделение в растворе и в пленке [37, 79].

а.7. Нитроцеллюлоза (I)—этилцеллюлоза (II). Неопределенно: при содержании полимеров больше 3,7% в ацетоне наблюдается фазовое разделение, однако полимеры совместимы в уксусной кислоте при температуре 16—18°C при содержании полимеров выше 20%, причем I имел $M_n = 9,2 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 2,60$ в ацетоне, а II имел $M_n = 3,5 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 1,10$ в ацетоне [78]. В циклогексане при соотношении компонентов 1/1 фазовое разделение не наблюдается и пленки прозрачны.

В этом случае I был AS 5-6 sec, RS 15-20 sec, а II представлял собой 48,8%-ный этоксил фирмы Hercules, Inc. [79]. Если I представлял собой RS-1/2 фирмы Asahi Kasei Co., а II—этоцелл 50 cps фирмы Dow Chemical, то растворы были гомогенными, а пленки прозрачными [37]. Считается, что как в растворе, так и в пленке полимеры совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, если II—нитроцелл E 620 [16].

а.8. Нитроцеллюлоза (I)—бензилцеллюлоза (II). Несовместимы: для нескольких образцов наблюдалось фазовое разделение как в растворе, так и в пленках [16, 78].

а.9. Нитроцеллюлоза (I)—пропиоацетат целлюлозы (II). Вероятно совместимы: для смеси полимеров 1/1 в циклогексане фазовое разделение не наблюдалось, когда полимер I был AS 5-6 sec, RS 15-20 sec фирмы Hercules, Inc., а II представлял собой 319 E-40001-H6 фирмы Tennessee Eastman [79].

а.10. Нитроцеллюлоза (I)—ацетобутират целлюлозы (II). Несовместимы: для смеси полимеров 1/1 в циклогексане фазовое разделение не наблюдается, однако пленки были непрозрачными, если полимер I представлял собой AS 5-6 sec, RS 15-20 sec фирмы Hercules, Inc., а II—17%-ный бутирил фирмы Tennessee Eastman [79].

а.11. Этилцеллюлоза (I)—бензилцеллюлоза (II). Неопределенно: если I имеет $M_n = 3,5 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 1,10$ в ацетоне, то в растворе CHCl_3 при содержании полимеров более 20% и в растворе этилацетата при содержании полимеров выше 4% при 16-18°C наблюдается фазовое разделение [78]. При соотношении I/II от 4/1 до 1/4 полимеры совместимы в растворе и в пленках [16].

а.12. Этилцеллюлоза (I)—ацетопропионат целлюлозы (II). Несовместимы: в смеси 1/1 в растворе циклогексанона фазовое разделение не наблюдается, однако пленки оказываются непрозрачными, если I—48,8%-ный этоксил фирмы Hercules Inc., а II представлял собой 319 E-40001-H6 фирмы Tennessee Eastman [79].

а.13. Этилцеллюлоза (I)—ацетобутират целлюлозы (II). Несовместимы: смеси нескольких составов дают непрозрачные пленки, хотя растворы могут быть гомогенными [79] или неомогенными [37].

а.14. Ацетопропионат целлюлозы (I)—ацетобутират целлюлозы (II). Несовместимы: в смесях состава 1/1 в циклогексаноне не наблюдается фазового разделения, однако пленки непрозрачны, если I представляет собой 319 E-40001-H6 фирмы Tennessee Eastman, а II—17%-ный бутирил этой же фирмы [79].

Б. Смеси производных целлюлозы с другими полимерами

б.1. Ацетат целлюлозы (I)—поливинилацетат (II). Несовместимы: для смеси различного состава фазовое разделение наблюдается как в растворе, так и в пленках [29, 37, 76—81].

б.2. Ацетат целлюлозы (I)—полистирол (II). Несовместимы: для смесей различного состава фазовое разделение наблюдается в растворах и/или в пленках [16, 37, 78, 79, 83].

б.3. Ацетат целлюлозы (I)—полиметилметакрилат (II). Несовместимы: для смесей различного состава фазовое разделение наблюдалось в растворах и/или пленках [16, 37, 76—79, 83].

б.4. Ацетат целлюлозы (I)—полиакриловые эфиры (II). Несовместимы: без доказательства сделан вывод, что смеси несовместимы, если II—полиметил-акрилат, полиэтилакрилат, поли-*n*-бутилакрилат, полиэтилметакрилат или поли-*n*-бутилметакрилат [83].

6.5. Ацетат целлюлозы (I)—полиакрилонитрил (II). Несовместимы: при содержании полимеров более 3,6% при различных соотношениях между ними в диметилформамиде (ДМФ) наблюдалось фазовое разделение [84]. Несмотря на это, сделан вывод о возможности совместимости этих смесей, поскольку на зависимость энергии активации разделения на фазы от состава наблюдается минимум [81]. Примечание: теоретические основания для использования энергии активации фазового разделения в качестве характеристики совместимости отсутствуют.

6.6. Ацетат целлюлозы (I)—поливинилацеталь (II). Несовместимы: если I имел $M_n = 5,6 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 1,70$ в ацетоне, а II имел $M_n = 3,8 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 0,75$ в ацетоне, то при содержании полимеров выше 2,1% при 16—18°C в ацетоне наблюдается фазовое разделение [78].

6.7. Ацетат целлюлозы (I)—поливинилбутираль (II). Несовместимы: дайзеру L-AC (I) и BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. (II) образуют неомогенные растворы и непрозрачные пленки [37].

6.8. Ацетат целлюлозы (I)—полиизобутилен (II). Несовместимы: в области составов I/II от 4/1 до 1/4 полимеры несовместимы как в растворах, так и в пленках, если I—целлит Т (триацетат целлюлозы, содержащий 60—61% ацетатных групп) или целлит L (диацетат целлюлозы, содержащий 53,5% ацетатных групп), а II представлял собой оппано В 100 [16].

6.9. Ацетат целлюлозы (I)—полиизопрен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.8 с тем отличием, что II в этом случае являлся натуральным каучуком [16].

6.10. Ацетат целлюлозы (I)—полихлоропрен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.8 с тем отличием, что II—неопрен АС [16].

6.11. Ацетат целлюлозы (I)—поливинилхлорид. Несовместимы: для нескольких смесей обнаружено фазовое разделение как в растворе, так и в пленках [16, 73].

6.12. Ацетат целлюлозы (I)—хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе 6.8 с тем отличием, что II—винофлекс РС [16].

6.13. Ацетат целлюлозы (I)—поливинилиденхлорид (II). Несовместимы: система дает неомогенные растворы и мутные пленки, когда I является дайзеру L-AC, а II—EX5701 фирмы Asahi Dow Co. [37].

6.14. Ацетат целлюлозы (I)—хлорсульфированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II—хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

6.15. Ацетат целлюлозы (I)—полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II—эфирная смола 20 фирмы Toyobo Co. [37].

6.16. Ацетат целлюлозы (I)—полиуретан (II). Несовместимы: для трех смесей, включая полиэфир и полиэфируретан, фазовое разделение наблюдается в растворе и в пленках [37, 79].

6.17. Ацетат целлюлозы (I)—поликарбонат (II). Несовместимы: если I является диацетатом целлюлозы 394-60 фирмы Eastman Chemical Co., а II—лексан 125 фирмы General Electric Co. или мерлон М-50 фирмы Mobay Chemical Co., то для смеси 1/1 в циклогексане наблюдается фазовое разделение, а образующаяся пленка непрозрачна [79].

6.18. Ацетат целлюлозы (I)—эпихлоргидрин (II). Несовместимы: аналогично системе 6.17 с тем отличием, что II—хайдрин 100 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.19. Ацетат целлюлозы (I)—полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе 6.17 с тем отличием, что II—полисульфон фирмы Union Carbide [79].

6.20. Ацетат целлюлозы (I)—поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Несовместимы: аналогично системе 6.17 с тем отличием, что II был ПФО фирмы General Electric Co. [79].

6.21. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: разделение фаз наблюдалось для многих смесей в растворе и в пленках [16, 37, 79].

6.22. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II—риурон QS-430 [37].

6.23. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.24. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13, только II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

6.25. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер N-винилпирролидона и винилацетата (II). Возможно совместимы: если I представляет собой дайзеру L-AC, а II—продукт S-630 фирмы General Aniline and Film, то система образует гомогенный раствор и прозрачную пленку [37].

6.26. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II—соалекс R-CN или соалекс R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

6.27. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Неопределенно: если I—диацетат целлюлозы 394-60 фирмы Eastman Chemical Co., а II—хайкар 1432 фирмы B. F. Goodrich, то для смеси состава 1/1 в циклогексане наблюдается фазовое разделение и образуются непрозрачные пленки [79]. Если I был дайзеру L-AC, а II—хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co., то раствор был неомогенным, а пленки—непрозрачными [37]. Сделан вывод о несовместимости в растворах и в пленках при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, если I—целлит Т (триацетат целлюлозы, содержащий 60—61% ацетатных групп), а II представлял собой буна NW, содержащий 28% акрилонитрила. Однако если I представлял собой целлит L (диацетат целлюлозы, содержащий 53,5% ацетатных групп), то при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 система была совместимой [16].

6.28. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе 6.17 с тем отличием, что II—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.29. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.17 с тем отличием, что II—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.30. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II—стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo [37].

6.31. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo [37].

6.32. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.17 с тем отличием, что II—гантрез А-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.33. Ацетат целлюлозы (I)—сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.17 с тем отличием, что II—хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.34. Ацетат целлюлозы (I)—различные смолы (II). Несовместимы: аналогично системе 6.13 с тем отличием, что II был нефтяной смолой фирмы Nippon Petroleum Co., неополимером 150 фирмы Nitsuseki, или кумароновой смолой фирмы Mitsubishi TG, или инденовой смолой VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

6.35. Нитроцеллюлоза (I)—полиизопрен (II). Несовместимы: для нескольких смесей наблюдалось фазовое разделение в растворе и в пленках [16, 30].

6.36. Нитроцеллюлоза (I)—полибутадиен (II). Несовместимы: для нескольких смесей наблюдалось фазовое разделение в растворах и в пленках [85, 86].

6.37. Нитроцеллюлоза (I)—полиизобутилен (II). Несовместимы: система считается несовместимой при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 как в растворах, так и в пленках, когда I является нитроцеллюлозой E 20, а II—оппанол B 100 [16].

6.38. Нитроцеллюлоза (I)—полихлоропрен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.37 с тем отличием, что II—неопрен AC [16].

6.39. Нитроцеллюлоза (I)—поливинилхлорид (II). Несовместимы: для нескольких смесей наблюдалось фазовое разделение в растворах и в пленках [16, 37].

6.40. Нитроцеллюлоза (I)—хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: для нескольких смесей наблюдалось фазовое разделение в растворах и пленках [16, 37].

6.41. Нитроцеллюлоза (I)—поливинилиденхлорид (II). Несовместимы: если I был RS = 1/2 фирмы Asahi Kasei Co., а II—продукт EX5701 фирмы Asahi Dow Co., то раствор неомогенный, а пленка мутная [37].

6.42. Нитроцеллюлоза (I)—поливинилацетат (II). Совместимы: для многих смесей в растворах и пленках фазовое разделение не наблюдается [36, 37, 76–80]. Методом ДТА получена одна температура стеклования [36, 37]. Методом динамических механических измерений обнаруживается один переход в смеси, содержащей 0–60% I, два перехода при содержании I от 70 до 90%; переходы, по-видимому, не являются следствием разделения системы на фазы [87].

6.43. Нитроцеллюлоза (I)—полистирол (II). Несовместимы: для многих смесей в растворах и пленках обнаруживается фазовое разделение [16, 37, 78, 79].

6.44. Нитроцеллюлоза (I)—полиметилметакрилат (II). Совместимы: для многих смесей в растворах и пленках фазовое разделение не наблюдается [16, 37, 78, 79]. В работе [83] без доказательств утверждается, что эта система совместима.

6.45. Нитроцеллюлоза (I)—полиметилакрилат (II). Совместимы: смесь имеет единственную температуру стеклования $T_{ст}$ [88]. В работе [83] без доказательства утверждается, что эта система совместима.

6.46. Нитроцеллюлоза (I)—полиакриловые эфиры (II). Вероятно совместимы: в работе [83] систему считают совместимой, если II—полиэтилакрилат, поли-*n*-бутилакрилат, полиэтилметакрилат, или поли-*n*-бутилметакрилат (доказательства совместимости не приводятся).

6.47. Нитроцеллюлоза (I)—поливинилацетат (II). Несовместимы: если I представляет собой полимер с $M_n = 9,2 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 2,60$ в ацетоне, а II имеет $M_n = 3,8 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 0,75$ в ацетоне, то во многих растворителях при содержании полимеров 2,6% или меньше при 16–18°C наблюдается фазовое разделение. Эти же образцы оказываются совместимыми в мезитилоксиде при содержании полимеров > 5% и в уксусной кислоте при содержании полимеров > 20%. [78].

6.48. Нитроцеллюлоза (I)—поливинилбутираль (II). Несовместимы: анало-

гично системе 6.41 с тем отличием, что II был BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.49. Нитроцеллюлоза (I)—поли-ε-капролактон (II). Совместимы при определенных условиях: для смесей состава I/II от 1/9 до 1/1 измерения динамических механических свойств обнаруживают одну температуру стеклования. Пленки смесей прозрачны, однако при содержании I > 50% последний начинает кристаллизироваться. I содержит 12% N [89].

6.50. Нитроцеллюлоза (I)—хлорсульфированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.41 с тем отличием, что II—хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

6.51. Нитроцеллюлоза (I)—полиуретан (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: если I представлял собой RS-1/2 фирмы Asahi Kasei Co., а II—пеллет 22S фирмы Hodegaya Co., то система образовывала гомогенный раствор и прозрачную пленку. Для смеси состава 1/1 в растворах в циклогексаноне фазовое разделение не происходило, а пленки были прозрачны, если I представлял собой AS 5-6 sec, RS 15-20 sec фирмы Hercules, Inc., а II—эстан 5707-F1 фирмы B. F. Goodrich (полиуретан на основе сложного полиэфира). Однако фазовое разделение в растворах не наблюдалось, а пленки были прозрачными, если II представлял собой эстан 5740-X140 фирмы B. F. Goodrich, являющийся полиуретаном на основе простого полиэфира [79].

6.52. Нитроцеллюлоза (I)—сложный полиэфир (II). Вероятно совместимы: если I был RS-1/2 фирмы Asahi Kasei Co., а II—эфирная смола 20 фирмы Toyobo Co., то растворы были гомогенные, а пленки прозрачные [37].

6.53. Нитроцеллюлоза (I)—эпихлоргидрин (II). Несовместимы: для смесей 1/1 в растворах циклогексанона наблюдалось фазовое разделение, а пленки были непрозрачными, если I был AS 5-6 sec, RC 15-20 sec фирмы Hercules, Inc., а II—хайдрин 100 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.54. Нитроцеллюлоза (I)—поликарбонат (II). Несовместимы: аналогично системе 6.53 с тем отличием, что II—либо лексан 125 фирмы General Electric Co., либо мерлон M-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

6.55. Нитроцеллюлоза (I)—поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид. Несовместимы: аналогично системе 6.53 с тем отличием, что II был ПФО фирмы General Electric [79].

6.56. Нитроцеллюлоза (I)—полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе 6.53 с тем отличием, что II—полисульфон фирмы Union Carbide [79].

6.57. Нитроцеллюлоза (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Неопределенно: пленки обладали плохой прочностью из-за несовместимости, если I содержал 12% N (больше, чем у динитрата), а II содержал 30% стирола [90].

6.58. Нитроцеллюлоза (I)—сополимер бутадиена, стирола и метакриловой кислоты (II). Несовместимы: фазовое разделение наблюдалось в 1–5%-ных растворах в органических растворителях, за исключением случая, когда соотношение I/II составляло 25/75 и I содержал 12% N, а II был СКС-30-1 (30% стирола, 10–12% метакриловой кислоты) [30].

6.59. Нитроцеллюлоза (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Совместимы в определенных условиях: фазовое разделение в смеси этилацетат-бензол-этанол наблюдалось при следующих условиях—при соотношении растворителей 4/2/1 при содержании полимеров 10% и при 20–80% II в смеси, если I содержал 12% N (больше, чем у динитрата), а II содержал 18,4% акрилонитрила. Однако при этих же условиях фазовое разделение не происходило, если II содержал 28,6, 37,7 или 44,4% акрилонитрила [85]. Пленки, отлитые из этой же смеси растворителей при 50°C, были прозрачными при всех отношениях I/II, ес-

ли II содержал 28,6 или 37,7% акрилонитрила; при содержании акрилонитрила в II 18,4% пленки имели сотообразную структуру, а если II содержал 44,4% акрилонитрила, то пленки были прозрачными с волнистой поверхностью [86]. Измерение вязкости 0,2, 0,7 или 2%-ных растворов свидетельствует о совместимости компонентов; при 20, 40 и 60°C, если II является СКН-26 (26% акрилонитрила) [91]. Для смесей, в которых I содержал 12% N, а II — от 11,7 до 36,9% акрилонитрила на основании изучения разрывной прочности и удлинения нельзя сделать никаких определенных выводов относительно совместимости компонентов [90]. Для смеси состава 1/1 в циклогексаноне фазового разделения не происходит, однако получаемые пленки не прозрачны, если I является AS 5-6 sec, RS 15-20 sec фирмы Hercules, Inc., а II — хайкар 1432 фирмы B. F. Goodrich [79]. Была исследована температурная зависимость деформируемости и установлено, что смеси несовместимы, если II содержит 18,4% акрилонитрила, и совместимы, когда II содержит 28,6, 37,7 и 44,4% акрилонитрила, поскольку сополимеры этого состава могут «эластифицировать» I [92]. Смесей RS-1/2 Asahi Kasei Co. (I) и хайкар 1043 фирмы Nippon Rubber Co. (II) образуют гомогенные растворы и прозрачные пленки [37]. Сделан вывод о несовместимости компонентов при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 как в растворе, так и в пленках, если I — нитроцелл E 620, а II — буна NW, содержащий 28% акрилонитрила [16].

6.60. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Неопределенно: для смесей состава 1/1 в циклогексаноне наблюдается фазовое разделение и пленки непрозрачны, если I представляет собой AS 5-6 sec, RS 15-20 sec Hercules, Inc., а II — джеон 440 × 24 фирмы B. F. Goodrich [79]. Негомогенные растворы и мутные пленки образуются также в том случае, когда I является RS-1/2 фирмы Asahi Kasei Co., а II — эсулекс C, хулекс CL или эсулекс CH-1 фирмы Shekisu Chemical Co., денка или винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co. [37]. Считается, что при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 компоненты совместимы как в растворе, так и в пленках, если I — нитроцелл E 620, а II — виналит MPS [16].

6.61. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Вероятно совместимы: аналогично системе 6.52 с тем отличием, что II — риурон QS-430 [37].

6.62. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе 6.41 с тем отличием, что II — эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.63. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.41 с тем отличием, что II — эсулекс М и фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.64. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.41 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

6.65. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Совместимы при определенных условиях (совместимость, по-видимому, зависит от состава II): аналогично системе 6.52 с тем отличием, что II — соалекс R-CH или соалекс R-FH фирмы Nippon Goshei Co.: если II — соалекс R-FH, то в системе методом ДТА обнаруживается лишь одна температура стеклования [37].

6.66. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях (совместимость, по-видимому, зависит от состава II): для смеси 1/1 в циклогексаноне фазовое разделение не наблюдается, образующиеся пленки прозрачны, если I является AS 5-6 sec, RS 15-20 sec фирмы Hercules, Inc., а II — тайрил 767 фирмы Dow Chemical [79].

6.67. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Совместимы при определенных условиях (совместимость, по-видимому, зависит от состава II): аналогично системе 6.66 с тем отличием, что II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.68. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.41 с тем отличием, что II — стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo [37].

6.69. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.41 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo [37].

6.70. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.53 с тем отличием, что II — гантрез AN-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.71. Нитроцеллюлоза (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.53 с тем отличием, что II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.72. Нитроцеллюлоза (I) — инденовая смола (II). Вероятно, совместимы: аналогично системе 6.52 с тем отличием, что II был VM-1/2 фирмы Fuji Igon Products Co. [37].

6.73. Нитроцеллюлоза (I) — различные смолы. Несовместимы: аналогично системе 6.41 с тем отличием, что II — нефтяная смола фирмы Nippon Petroleum Chemical Co., неополимер 150 фирмы Nitsuseki или кумароновая смола фирмы Mitsubishi Co. [37].

6.74. Ацетопропионат целлюлозы (I) — полиизопрен (II). Несовместимы: считается, что смеси несовместимы, если I — херкоз AP, содержащий 15% ацетильных и 30% пропионильных групп, а II — каучук [93].

6.75. Ацетопропионат целлюлозы (I) — хлорированный каучук. Несовместимы: считается, что смесь несовместима, если I — херкоз AP, содержащий 15% ацетильных и 30% пропионильных групп [93].

6.76. Ацетопропионат целлюлозы (I) — полиметилметакрилат (II). Несовместимы: утверждается, что система несовместима [83]. Для смеси состава 1/1 наблюдается фазовое разделение в циклогексаноне и образующиеся пленки оказываются непрозрачными, если I является продуктом 319 E-40001-H6 фирмы Tennessee Eastman, а II — люцит 147 или 148 фирмы du Pont [79].

6.77. Ацетопропионат целлюлозы (I) — полиакриловые эфиры (II). Несовместимы: считается, что система частично совместима, если II — полиметилакрилат, полиэтилакрилат или поли-*n*-бутилакрилат, и несовместима, если II — полиэтилметакрилат или поли-*n*-бутилметакрилат [83].

6.78. Ацетопропионат целлюлозы (I) — поливинилацетат (II). Несовместимы: для смеси 1/1 в циклогексаноне наблюдается фазовое разделение и образующиеся пленки непрозрачны, если I — продукт 319 E-40001-H6 фирмы Tennessee Eastman, а II — винак B100 фирмы Air Reduction and Chemical Co. [79].

6.79. Ацетопропионат целлюлозы (I) — полистирол (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — стайрон 690 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.80. Ацетопропионат целлюлозы (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — лексан 125 фирмы General Electric Co. или мерлон M-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

6.81. Ацетопропионат целлюлозы (I) — полиэпихлоргидрин (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — хайдрин 100 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.82. Ацетопропионат целлюлозы (I) — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид. Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II был ПФС фирмы General Electric Co. [79].

6.83. Ацетопропионат целлюлозы (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — полисульфон фирмы Union Carbide [79].

6.84. Ацетопропионат целлюлозы (I) — полиуретан (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — полиуретан на основе сложного полиэфира эстан 5707-F1 или полиуретан на основе простого полиэфира эстан 5740-X140 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.85. Ацетопропионат целлюлозы (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — хайкар 1432 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.86. Ацетопропионат целлюлозы (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — джеон 440-X24 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.87. Ацетопропионат целлюлозы (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co [79].

6.88. Ацетопропионат целлюлозы (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.89. Ацетопропионат целлюлозы (I) — сополимер винилметилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.78 с тем отличием, что II — гантрез AN-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.90. Ацетопропионат целлюлозы (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: для смеси состава 1/1 в циклогексаноне фазовое разделение не наблюдается, однако пленки непрозрачны, если I — продукт 319 E-40001-H6 фирмы Tennessee Eastman, а II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.91. Ацетобутират целлюлозы (I) — поливинилхлорид (II). Несовместимы: если I является EAB-381-2 фирмы Eastman и II — продукт P1050 фирмы Nippon Carbide Co., то система образует неомогенные растворы и непрозрачные пленки [37].

6.92. Ацетобутират целлюлозы (I) — поливинилиденхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II был EX5701 фирмы Asahi Dow Co. [37].

6.93. Ацетобутират целлюлозы (I) — полистирол (II). Несовместимы: для нескольких систем наблюдалось фазовое разделение как в растворах, так и в пленках [37, 79].

6.94. Ацетобутират целлюлозы (I) — поливинилацетат (II). Совместимы при определенных условиях (совместимость зависит от состава I): установлено, что система была совместимой, если I — херкоз С или целлит [93]. Для смесей состава 1/1 в циклогексаноне наблюдалось фазовое разделение, если I представлял собой 17%-ный бутирил фирмы Tennessee Eastman, а II — винак В-100 фирмы Air Reduction and Chemical Co. [79].

6.95. Ацетобутират целлюлозы (I) — полиметилметакрилат (II). Несовместимы: для нескольких смесей в растворах и в пленке наблюдалось фазовое разделение [37, 79]. Включена в таблицу несовместимых систем [83].

6.96. Ацетобутират целлюлозы (I) — полиакриловые эфиры (II). Несовместимы: сделан вывод, что эта система частично совместима, если II — полиметил-

акрилат, полиэтилакрилат или поли-н-бутилакрилат, и несовместимы, если II — полиэтилметакрилат или поли-н-бутилметакрилат [83].

6.97. Ацетобутират целлюлозы (I) — поливинилбутираль (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II был BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.98. Ацетобутират целлюлозы (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: для смеси состава 1/1 в циклогексаноне наблюдалось фазовое разделение, когда I — 17%-ный бутирил фирмы Tennessee Eastman, а II — лексан 125 фирмы General Electric Co. или мерлон М-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

6.99. Ацетобутират целлюлозы (I) — полиэпихлоргидрин (II). Несовместимы: аналогично системе 6.98 с тем отличием, что II — хайдрин 100 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.100. Ацетобутират целлюлозы (I) — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид. Несовместимы: аналогично системе 6.98 с тем отличием, что II был ПФО фирмы General Electric Co. [79].

6.101. Ацетобутират целлюлозы (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе 6.98 с тем отличием, что II — полисульфон фирмы Union Carbide [79].

6.102. Ацетобутират целлюлозы (I) — хлорсульфированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

6.103. Ацетобутират целлюлозы (I) — полиуретан (II). Несовместимы: в растворах и в пленках смесей наблюдается фазовое разделение в полиуретанах как на основе простых, так и на основе сложных полиэфиров [37, 79].

6.104. Ацетобутират целлюлозы (I) — сложный полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — эфирная смола 20 фирмы Toyobo Co. [37].

6.105. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер бутадиена и стирола (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — хайкар 2057 фирмы Nippon Rubber Co. [37].

6.106. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях: на температурной зависимости деформационных кривых наблюдалось два излома, если I содержал 17% бутиратных групп, а II был SKH-40 (40% акрилонитрила) и если в смеси было 40-48% II. При содержании в смеси компонента II от 1 до 10% или от 90 до 99% на кривых обнаруживался лишь один излом [94]. Для смеси состава 1/1 в циклогексаноне наблюдалось фазовое разделение, а образующиеся пленки были непрозрачными, если I представлял собой 17%-ный бутирил фирмы Tennessee Eastman, а II — хайкар 1432 фирмы B. F. Goodrich [79]. Утверждается, что эти компоненты образуют гомогенные смеси, если II содержит 60% бутадиена, а в смеси присутствует 20—90% II [95]. Если I был EAB-2 фирмы Eastman, а II — хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co., то образующиеся растворы были неомогенными, а пленки — непрозрачными [37].

6.107. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Совместимы при определенных условиях: если I был EAB 381-2 фирмы Eastman, а II — соалекс R-CH, то образующиеся растворы были неомогенными, а пленки — мутными; однако если II был соалексом R-FH фирмы Nippon Goshei Co., то растворы были гомогенными, а пленки — прозрачными [37].

6.108. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: для многих смесей наблюдалось фазовое разделение в растворах и в волокнах [37, 79].

6.109. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — риурон QS-430 [37].

6.110. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.111. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.112. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

6.113. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.98 с тем отличием, что II — перлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.114. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер стирола акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе 6.98 с тем отличием, что II — тайрид 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.115. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II был CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo [37].

6.116. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo [37].

6.117. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер метилвинилового эфира и ангидрида малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.98 с тем отличием, что II — гантрез AN-169 фирмы B.F. Goodrich [79].

6.118. Ацетобутират целлюлозы (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.98 с тем отличием, что II — хайдрин 200 фирмы B.F. Goodrich [79].

6.119. Ацетобутират целлюлозы (I) — различные смолы (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91 с тем отличием, что II — нефтяная смола фирмы Nippon Petroleum Chemical Co., неополимер 150 фирмы Nitsuseki, кумароновая смола фирмы Mitsubishi TG или инденовая смола VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products [37].

6.120. Метилцеллюлоза (I) — поливиниловый спирт (II). Несовместимы: при температуре 16—18°С и содержании в воде выше 3,2% полимеров наблюдается фазовое разделение, если I имел $M_n = 1,6 \cdot 10^5$ и $[\eta] = 3,80$ в воде, а II представлял собой фракцию с $M_n = 6 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 1,10$ в воде [78].

6.121. Этилцеллюлоза (I) — полиизобутилен (II). Несовместимы: утверждают, что компоненты несовместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и в пленках, если II — опанол В100 [16].

6.122. Этилцеллюлоза (I) — полиизопрен (II). Несовместимы: для нескольких смесей в растворах и в пленках наблюдалось фазовое разделение [16, 78].

6.123. Этилцеллюлоза (I) — поливинилхлорид (II). Несовместимы: для нескольких смесей в растворах и пленках наблюдалось фазовое разделение [16, 37].

6.124. Этилцеллюлоза (I) — хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе 6.91.

6.125. Этилцеллюлоза (I) — поливинилиденхлорид (II). Несовместимы: неомогенные растворы и непрозрачные пленки образуются, когда I — этоцелл 50 cps фирмы Dow Chemical, а II — продукт EX5701 фирмы Asahi Dow Co. [37].

6.126. Этилцеллюлоза (I) — полихлоропрен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.121 с тем отличием, что II — неопрен АС [16].

6.127. Этилцеллюлоза (I) — поливинилацетат (II). Несовместимы: для некоторых растворов и пленок наблюдалось фазовое разделение, в то время как в других пленках и растворах оно отсутствовало [79].

6.128. Этилцеллюлоза (I) — полистирол (II). Несовместимы: для многих смесей наблюдалось фазовое разделение в растворах и пленках [16, 37, 78, 79]. Для одной смеси при температуре 31,7°С наблюдалась верхняя критическая температура смешения (ВКТС), однако эта смесь была гомогенной при температуре 22°С в градиенте скорости 200 с⁻¹ [46].

6.129. Этилцеллюлоза (I) — полиметилметакрилат (II). Несовместимы: для многих смесей в растворах и в пленках наблюдалось фазовое разделение [16, 37, 78, 79].

6.130. Этилцеллюлоза (I) — полиакриловые эфиры (II). Несовместимы: утверждается, что система несовместима, если II — полиметилакрилат, полиэтилакрилат, поли-*n*-бутилакрилат, полиэтилметакрилат или поли-*n*-бутилметакрилат [83].

6.131. Этилцеллюлоза (I) — поливинилацеталь (II). Несовместимы: при температуре 16–18°С и содержании компонентов выше 4% в CHCl₃ наблюдалось фазовое разделение, если I имел $M_n = 3,5 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 1,10$ в ацетоне, а II имел $M_n = 3,8 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 0,75$ в ацетоне [78].

6.132. Этилцеллюлоза (I) — поливинилбутираль (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II был ВМ-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.133. Этилцеллюлоза (I) — поливинилпирролидон (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II был продуктом К-30 фирмы General Aniline and Film Corp. [37].

6.134. Этилцеллюлоза (I) — хлорсульфированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II — хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

6.135. Этилцеллюлоза (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: для смеси состава 1/1 в растворе циклогексана наблюдалось фазовое разделение, а образующиеся пленки были непрозрачными, если I представлял собой 48,8%-ный этоксил фирмы Hercules, Inc., а II был либо лексан 125 фирмы General Electric Co., либо мерлон М-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

6.136. Этилцеллюлоза (I) — полиэпихлоргидрин (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II — хайдрин 100 фирмы B.F. Goodrich [79].

6.137. Этилцеллюлоза (I) — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Несовместимы: аналогично системе 6.135 с тем отличием, что II был ПФО фирмы General Electric Co. [79].

6.138. Этилцеллюлоза (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе 6.135 с тем отличием, что II — полисульфон фирмы Union Carbide [79].

6.139. Этилцеллюлоза (I) — полиуретан (II). Несовместимы: для полиуретанов на основе простых и сложных полиэфиров для нескольких смесей наблюдалось фазовое разделение в растворах и пленках [37, 79].

6.140. Этилцеллюлоза (I) — сложный полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II — эфирная смола 20 фирмы Toyobo Co. [37].

6.141. Этилцеллюлоза (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях: аналогично системе 6.135 с тем отличием.

чим, что II—хайкар 1432 фирмы B. F. Goodrich [79]. Аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II—хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co. [37]. Утверждается, что в растворах и в пленках компоненты совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, если II—буна NW, содержащий 28% акрилонитрила [16].

6.142. Этилцеллюлоза (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II—соалекс R-CH или R-FH фирмы Nippon Goshai Co. [37].

6.143. Этилцеллюлоза (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: для ряда смесей в растворах и в пленках наблюдалось фазовое разделение [16, 37, 79].

6.144. Этилцеллюлоза (I)—сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II—риурон QS-430 [37].

6.145. Этилцеллюлоза (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.146. Этилцеллюлоза (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II—эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

6.147. Этилцеллюлоза (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

6.148. Этилцеллюлоза (I)—сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II был S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

6.149. Этилцеллюлоза (I)—сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.135 с тем отличием, что II—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.150. Этилцеллюлоза (I)—сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе 6.135 с тем отличием, что II—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

6.151. Этилцеллюлоза (I)—сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Совместимы при определенных условиях: когда I—этоцелл 50 cps фирмы Dow Chemical, а II—стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo, система образовывала гомогенный раствор и прозрачную пленку [37].

6.152. Этилцеллюлоза (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Совместимы при определенных условиях: аналогично системе 6.151 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo [37].

6.153. Этилцеллюлоза (I)—сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.135 с тем отличием, что II—гантрез AN-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.154. Этилцеллюлоза (I)—сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе 6.135 с тем отличием, что II—хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

6.155. Этилцеллюлоза (I)—инденевая смола (II). Вероятно совместимы: аналогично системе 6.151 с тем отличием, что II был VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

6.156. Этилцеллюлоза (I)—различные смолы (II). Несовместимы: аналогично системе 6.125 с тем отличием, что II—нефтяная смола фирмы Nippon Petroleum Chemical Co., неополимер 150 фирмы Nitsuseki или кумароновая смола фирмы Mitsubishi TG [37].

6.157. Бензилцеллюлоза (I)—полиизобутилен (II). Несовместимы: утверждается, что система несовместима при соотношениях I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и в пленках, если II—оппанол В100 [16].

6.158. Бензилцеллюлоза (I)—полиизопрен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.157 с тем отличием, что II—натуральный каучук [16].

6.159. Бензилцеллюлоза (I)—полихлоропрен (II). Несовместимы: аналогично системе 6.157 с тем отличием, что II—неопрен АС [16].

6.160. Бензилцеллюлоза (I)—поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе 6.157 с тем отличием, что II был ПВХ-G [16].

6.161. Бензилцеллюлоза (I)—хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе 6.157 с тем отличием, что II—винофлекс РС [16].

6.162. Бензилцеллюлоза (I)—поливинилацетат (II). Несовместимы: при температуре 16–18°С и концентрации компонентов больше 2,5% в CHCl_3 наблюдается фазовое разделение, если II—родонас НН с $M_n = 1,12 \cdot 10^5$ и $[\eta] = 0,85$ в ацетоне [78].

6.163. Бензилцеллюлоза (I)—полистирол (II). Неопределенно: совместимы при всех соотношениях компонентов в CHCl_3 при температуре 16–18°С, если II имеет $M_n = 2,25 \cdot 10^5$ и $[\eta] = 2,15$ в CHCl_3 [78]. В циклогексаноне наблюдается фазовое разделение, если I имеет $[\eta] = 1,40$ в CHCl_3 и II имеет $[\eta] = 2,90$ в бензоле; в смесях той же I и различных II фазовое разделение наблюдается в CHCl_3 [76, 77]. Утверждается, что система несовместима при соотношениях I/II от 4/1 до 1/4, если II был ВВ [16].

6.164. Бензилцеллюлоза (I)—полиметилметакрилат (II). Неопределенно: при температуре 16–18°С и концентрации компонентов больше 10% система совместима в диоксане, если II имел $M_n > 2 \cdot 10^6$ и $[\eta] = 3,65$ в ацетоне [78]. В работе [83] утверждается, что система частично совместима. При соотношениях I/II от 4/1 до 1/4 система несовместима в растворах и в пленках, если II—пиакирил G [16].

6.165. Бензилцеллюлоза (I)—полиэтилметакрилат (II). Вероятно совместимы: смесь приведена в списке совместимых систем [83].

6.166. Бензилцеллюлоза (I)—полиакриловые эфиры (II). Несовместимы: считается частично совместимой, если II—полиэтилакрилат, и несовместимой, если II—полиметилакрилат, поли-*n*-бутилакрилат и поли-*n*-бутилметакрилат [83].

6.167. Бензилцеллюлоза (I)—поливинилацеталь (II). Почти совместимы: при температуре 16–18°С при концентрации компонентов выше 10–15% в CHCl_3 наблюдалось фазовое разделение, если II имел $M_n = 3,8 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 0,75$ в ацетоне [78].

6.168. Бензилцеллюлоза (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе 6.157 с тем отличием, что II—буна NW, содержащий 28% акрилонитрила [16].

6.169. Бензилцеллюлоза (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе 6.157 с тем отличием, что II—виналит MPS [16].

В. Смеси полиизопрена с другими полимерами

в.1. Полиизопрен (I)—полиизопрен (II). Совместимы при определенных условиях (если структура полимеров различна): в фазово-контрастном и электронном микроскопах наблюдаются зоны, если I—натуральный каучук, а II—синтетический [96].

в.2. Полиизопрен (I)—полиэтилен (II). Несовместимы: фазово-контрастная и электронная микроскопия свидетельствует о наличии зон, если I—натуральный каучук [96]. Максимум потерь, характерный для I, наблюдался во всех смесях, если I—натуральный каучук, светлый креп [97]. В растворе наблюдалось фазовое разделение, когда I—«каучук» [30].

в.3. Полиизопрен (I)—полиизобутилен (II). Вероятно совместимы: утверждается, что система совместима при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и в пленках, если I—натуральный каучук, а II—опанол В100 [16].

в.4. Полиизопрен (I)—полибутадиен (II). Совместимы при определенных условиях: в смеси НК (I) и СКБ (II) при исследовании линейного теплового расширения обнаружена лишь одна температура стеклования $T_{ст}$ [98]. В бензольном растворе фазовое разделение не обнаружено для смеси, в которой I был НК с $[\eta] = 3,40$ в бензоле, а II—СКБ с $[\eta] = 1,70$ в бензоле [76, 77]. При соотношении I/II = 1/1 при содержании компонентов более 5% фазового разделения в газолине не наблюдалось, если I был НК, а II—СКБ [99]. Для смесей состава 3/1 и 1/3 фазово-контрастная и электронная микроскопия свидетельствует о существовании гетерогенности, если I и II являлись *цис*-1,4-изомерами [100]. В смесях состава 3/1 и 1/3, в которых I—натуральный каучук, а II—СКБ (натрийбутадиеновый каучук), dilatометрическим и механическим методом установлено существование одной температуры стеклования [101]. Фазово-контрастная и электронная микроскопия свидетельствует о существовании зон в системе, где I—натуральный каучук, а II—один из следующих пяти образцов: 1) образец, содержащий 92-94% *цис*-структур; 2) образец молекулярного веса $2,8 \cdot 10^5$ — $12 \cdot 10^5$; 3) буна 85; 4) образец, содержащий 98% *цис*-структур, или 5) *транс*-полимер [96]. Для смеси состава 1/1 в фазово-контрастном микроскопе обнаружена тонкая структура, а методом динамических механических потерь установлено наличие двух релаксационных переходов и плавление компонента II, если I—натсин, материал фирмы Goodyear с высоким содержанием *цис*-структур, а II—буден, *цис*-изомер фирмы Goodyear [102]. При соотношении I/II от 1/9 до 1/1 обнаруживается два максимума механических потерь, если I представлял собой СКИ-3, а II—СКД [103]. Утверждается, что образуются гомогенные смеси при вариации содержания II от 0 до 100%, если I—натуральный каучук [95]. Если I—СКИ или натуральный каучук, а II—СКД, содержащий 3% 1,2-структур, то методом радиотермолуминесценции обнаружено две температуры стеклования; если же II был СКБ-30, содержащий 40-60% 1,2-структур, то наблюдалась лишь одна температура стеклования [50]. Для смеси состава от 1/4 до 4/1 на зависимости диэлектрических и механических потерь наблюдали два максимума, если I—натуральный каучук RSS1, а II был *цис*-1,4-изомером [104]. Для смеси состава 1/1 методом радиотермолуминесценции обнаружено существование одной температуры стеклования, когда $T_{ст}$ I и II были близки, как в случае натурального каучука или СКИ и натрийбутадиенового каучука СКБ-60 или СКБМ-50, и двух температур стеклования, когда II был СКД [105]. Для смеси I/II состава 1/3 и 3/1, в которой I был 1,4-*цис*-изомером, а II—полимер с высоким содержанием *цис*-1,4-структур, фазово-контрастная и электронная микроскопия свидетельствует о несовместимости и метод ДТА регистрирует существование двух $T_{ст}$ [106].

в.5. Полиизопрен (I)—полихлоропрен (II). Неопределенно: для смесей с соотношением компонентов I/II, составляющим 1/3 и 3/1, в которых I был *цис*-1,4-изомером, фазово-контрастная и электронная микроскопия свидетельствует о несовместимости [106]. Dilatометрически и методом механических потерь обнаружено существование двух $T_{ст}$ в системе, где I—натуральный каучук,

а II—неопрен GNA [101]. Фазово-контрастная и электронная микроскопия свидетельствует о наличии в системе определенных областей, если I—натуральный каучук, а II—неопрен W [96]. Утверждается, что система состава I/II от 4/1 до 1/4 совместима в растворах и в пленках, если I—натуральный каучук, а II—неопрен AC [16].

в.6. Полиизопрен (I)—поливинилхлорид (II). Несовместимы: утверждается, что система состава I/II от 4/1 до 1/4 несовместима в растворах и в пленках, если I—натуральный каучук, а II—ПВХ-G [16].

в.7. Полиизопрен (I)—хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе в.6, только II—винофлекс PC [16].

в.8. Полиизопрен (I)—поливинилацетат (II). Несовместимы: в бензольном растворе при 16—18°С при содержании компонентов выше 2,8% наблюдалось фазовое разделение, если I—«каучук», а II—родонас НН с $M_n = 1,12 \cdot 10^5$ и $[\eta] = 0,85$ в ацетоне [78].

в.9. Полиизопрен (I)—полистирол (II). Несовместимы: в различных смесях обнаруживается два максимума потерь [97] и фазовое разделение в растворах [16, 78] и пленках [16]. Бинодали смесей олигомеров молекулярного веса 2000—3000 были бимодальными и имели ВКТС в области 135—175°С [52, 67], в то время как для олигомеров молекулярного веса 1000—3000 они не были бимодальными и ВКТС находилась в области температур от -30 до +56°С [107]. Многими методами и экстраполяционными приемами были установлены пределы растворимости II в I, когда I имел $M = 10^6$, а II—переменный молекулярный вес. При молекулярном весе менее 500 II должен быть полностью растворимым в I [108].

в.10. Полиизопрен (I)—поли- α -метилстирол (II). Несовместимы: пределы совместимости II в I описываются теми же кривыми, что и в системе в.9 [108].

в.11. Полиизопрен (I)—полиметилакрилат (II). Неопределенно: когда I представлял собой натуральный каучук, смесь состава 1/1 с добавкой диоксида кремния была прозрачной [109].

в.12. Полиизопрен (I)—полиметилметакрилат (II). Несовместимы: для ряда образцов наблюдалось фазовое разделение в растворах и в пленках [16, 78, 110]. Для системы, в которой I—карифлекс с $M_n = 9,0 \cdot 10^5$, а II представлял собой суспензионный материал с $M_n = 9,0 \cdot 10^4$, максимальная растворимость составляла ~1% и наблюдалось два максимума потерь [16, 78, 97, 110].

в.13. Полиизопрен (I)—поливинилацетат (II). Несовместимы: при 16—18°С в растворе бензола с добавкой 5% абсолютного спирта при содержании компонентов выше 2% наблюдалось фазовое разделение в системе, в которой I—«каучук», а II имел $M_n = 3,8 \cdot 10^4$ и $[\eta] = 0,75$ в ацетоне [78].

в.14. Полиизопрен (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Совместимы при определенных условиях: фазовое разделение наблюдалось в бензоле, когда I был НК с $[\eta] = 3,40$ в бензоле, а II был СКС-30 (30% стирола) с $[\eta] = 1,50$ в бензоле [76, 77]. При соотношении I/II от 9/1 до 3/7 система несовместима, если I представляет собой натуральный каучук молекулярного веса $3,1 \cdot 10^5$, а II—буна S-3 (80% бутадиена) с $M = 1,86 \cdot 10^5$ [111]. Для системы, в которой I—натуральный каучук, светлый креп и II—дюранит 10 (10% бутадиена) или дюранит 30 (30% бутадиена), обнаружено два максимума потерь [97]. При содержании компонентов 50% в лигроине наблюдалось фазовое разделение при соотношении I/II от 2/8 до 8/2, однако фазовое разделение отсутствовало, если соотношение изменялось от 1/9 до 9/1, причем I—натуральный каучук, а II—СКС-30А (30% стирола) [112]. Для смеси состава 1/1 при содержании компонентов 5% в бензине наблюдалось фазовое разделение, если I был НК, а II—СКС-30 [99].

Микроскопические исследования пленок при комнатной температуре, в которых I был натуральным каучуком, а II — СБР, показывают, что они прозрачны, однако при температуре ниже 0 °C в них наблюдается два пика потерь [113]. Фазово-контрастная и электронная микроскопия показывает, что смеси состава I/II от 1/3 до 3/1 несовместимы, если I — натуральный каучук, смокед шит № 1, а II — СБР [106]. В системе для составов I/II от 3/1 до 1/3, если I является *цис*-1,4-изомером, а II — СБР, методами фазово-контрастной и электронной микроскопии наблюдается гетерогенность [100]. Дилатометрическим методом и методом измерения механических потерь наблюдается одна температура стеклования в системе, в которой I — натуральный каучук, а II — растворный СБР солпрен 1204 фирмы Phillips Petroleum Co. [101]. В системе, в которой I — натуральный каучук, а II — крайлен, фазово-контрастной и электронной микроскопией обнаружено существование зон [96]. Утверждается, что система состава I/II от 4/1 до 1/1 совместима в растворе и в пленках, если I — натуральный каучук, а II — буна S3 (~80% бутадиена) [16].

в.15. Полиизопрен (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: для многих смесей различными методами наблюдалось две $T_{ст}$ [50, 98, 99, 105]. Фазовое разделение как в растворе [16], так и в блоке [16, 106].

в.16. Полиизопрен (I) — сополимер этилена, пропилена и (вероятно) диена (II). Несовместимы: электронная и фазово-контрастная микроскопия свидетельствует о несовместимости системы, если I — натуральный каучук, смокед шит № 1, а II — ЕРТ [106].

в.17. Полиизопрен (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе в.6 с тем отличием, что II — виналит MPS [16].

Г. Смеси поливинилхлорида (ПВХ) с другими полимерами

г.1. ПВХ (I) — хлорированный ПВХ (II). Неопределенно: утверждается, что когда II сильно хлорирован, система несовместима [114]. В системе состава I/II = 85/15, если I — сикрон 548 FM фирмы Montecatini, а II содержал 68 вес. % Cl, наблюдался пик динамических потерь, характерный для I [115]. Утверждается, что система состава I/II от 4/1 до 1/4 совместима в растворе и в пленках, однако при содержании I > 80% пленки непрозрачны (I в этих смесях был ПВХ-G, а II — винофлекс PC) [16].

г.2. ПВХ (I) — полихлоропрен (II). Вероятно совместимы: утверждается, что система, в которой I был ПВХ-G, а II — неопрен AC, при соотношении I/II от 1/4 до 4/1 совместима в растворах и в пленках [16].

г.3. ПВХ (I) — хлорированный полиизопрен (II). Несовместимы: при соотношении компонентов I/II от 1/9 до 9/1, когда II представляет собой хлорированный каучук, анализ получающихся пленок свидетельствует о несовместимости системы [16].

г.4. ПВХ (I) — поливинилиденхлорид (II). Несовместимы: если I является продуктом P1050 фирмы Nippon Carbide Co., а II — продукт EX 5701 фирмы Asahi Dow Co., то система дает неомогенные растворы и непрозрачные пленки [37].

г.5. ПВХ (I) — полиэтилен (II). Несовместимы (вероятно): смеси, в которых I содержит 1,5 вес. % этилена и 2% стабилизатора, характеризуется пористой структурой [116].

г.6. ПВХ (I) — хлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе г.3 с тем отличием, что II содержал 30% Cl [16].

г.7. ПВХ (I) — хлорсульфированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе г.3 с тем отличием, что II содержал 29,5% Cl и 1,6% S [16].

г.8. ПВХ (I) — полибутадиен (II). Несовместимы: для ряда смесей различными методами наблюдалось две $T_{ст}$ [117–119], а электронная микроскопия свидетельствует о наличии доменной структуры в системе [119].

г.9. ПВХ (I) — поливинилацетат (II). Несовместимы: для многих смесей в растворе наблюдалось фазовое разделение [37, 120–122]. Система гетерогенна под поляризационным микроскопом [123].

г.10. ПВХ (I) — полистирол (II). Несовместимы: фазовое разделение наблюдалось в растворах [16, 37, 121, 124] и в пленках [16, 37]. Многие методы обнаруживают наличие двух $T_{ст}$ [118, 125].

г.11. ПВХ (I) — полиметилакрилат (II). Несовместимы: в растворе тетрагидрофурана при содержании компонентов 10% и при весовом соотношении I/II, равном 1/1, наблюдалось фазовое разделение [121].

г.12. ПВХ (I) — полиэтилакрилат (II). Несовместимы: для нескольких смесей наблюдалось фазовое разделение в растворах [16, 121] и в пленках [16].

г.13. ПВХ (I) — поли-*n*-бутилакрилат (II). Несовместимы: для смеси состава 1/1 наблюдается два максимума потерь [126]. При весовом соотношении I/II, составляющем 1/1, в растворе тетрагидрофурана при содержании компонентов 10% наблюдается фазовое разделение [121].

г.14. ПВХ (I) — поли-2-этилгексилакрилат (II). Несовместимы: при содержании I 50–90% смеси, полученные из расплава или из раствора, несовместимы [4].

г.15. ПВХ (I) — полиметилметакрилат (II). Неопределенно: при весовом соотношении I/II, составляющем 1/1, в тетрагидрофуране при содержании компонентов 10% наблюдается фазовое разделение [121]. При соотношении I/II от 4/1 до 1/4, если I является ПВХ-G, а II — пиакрил G, то система несовместима в растворах и в пленках [16]. Если I был P1050 фирмы Nippon Carbide Co., а II — продукт фирмы Mitsubishi Rayon Co., то система образовывала неомогенные растворы и непрозрачные пленки [37]. При соотношении I/II от 3/7 до 7/3 в тетрагидрофуране наблюдалось фазовое разделение, если I имел $M_n = 1,07 \cdot 10^5$, а II имел $M_n = 9,87 \cdot 10^4$ [80]. Электронная микроскопия свидетельствует о наличии двух фаз при содержании II от 5 до 98%, однако, пока содержание II не достигнет 20%, пленки кажутся прозрачными; пленки, полученные путем механического перемешивания смеси, содержащей 33–80% II, по данным ДТА, обнаруживают две $T_{ст}$ для волокон, полученных совместным осаждением, ДТА обнаруживает $T_{ст}$, соответствующую $T_{ст}$ I, при содержании II 20–33%, и промежуточную $T_{ст}$ при содержании II 50–80% [127]. Методом ДСК при содержании II 30–80 вес. % и методом динамических механических измерений при содержании II 25–75 вес. % регистрируются две $T_{ст}$, и исследуемые пленки непрозрачны, если I представляет собой лукоил 8010 с $M = 5,5 \cdot 10^4$ фирмы Pichiney and St. Gobain, а II является изотактическим полимером с $M_v = 6,30 \cdot 10^5$ с соотношением в триадах изо/гетеро/синдио, составляющим 92/3/5; метод ДСК и динамических механических измерений дает одну $T_{ст}$ при содержании II 10–60%, а метод ДСК — две температуры $T_{ст}$ при содержании II 70–95%, если II является синдиотактическим полимером с $M_v = 3,7 \cdot 10^5$ (соотношение в триадах 2/4/94) или атактическим полимером с $M_v = 8,0 \cdot 10^4$ (соотношение в триадах 5/32/63) [128].

г.16. ПВХ (I) — полиэтилметакрилат (II). Вероятно совместимы: совместимы при содержании компонентов 30% [121].

- г.17. PBX (I) — поли-*n*-пропилметакрилат (II). Вероятно совместимы: совместимы при содержании компонентов 30% [121].
- г.18. PBX (I) — полиизопротилметакрилат (II). Несовместимы: фазовое разделение наблюдалось в тетрагидрофуране при весовом отношении I/II, составляющем 1/1, и при содержании компонентов 10% [121].
- г.19. PBX (I) — поли-*n*-бутилметакрилат (II). Вероятно совместимы: совместимы при содержании компонентов 30% [121].
- г.20. PBX (I) — полиизобутилметакрилат (II). Вероятно совместимы: совместимы при содержании компонентов 30% [121].
- г.21. PBX (I) — поли-2-этилгексилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе г.18 [121].
- г.22. PBX (I) — поли-*n*-октилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе г.18 [121].
- г.23. PBX (I) — поли-*n*-додецилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе г.18 [121].
- г.24. PBX (I) — поли-*n*-октадецилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе г.18 [121].
- г.25. PBX (I) — поливинилбутираль (II). Несовместимы: аналогично системе г.4 с тем отличием, что II был продуктом BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].
- г.26. PBX (I) — поливинилизобутиловый эфир (II). Несовместимы: аналогично системе г.18 [121].
- г.27. PBX (I) — полиметилвинилкетон (II). Несовместимы: аналогично системе г.18 [121].
- г.28. PBX (I) — поливинилпирролидон (II). Несовместимы: аналогично системе г.4 с тем отличием, что II был продуктом K-30 фирмы General Aniline and Film [37].
- г.29. PBX (I) — поли-ε-капролактон (II). Совместимы при определенных условиях; прозрачные смеси с одной $T_{ст}$ при содержании II до 50% [129]; смеси были кристаллическими при более высоком содержании II, когда I имел $\eta_{уд} = 1,0$ при концентрации 0,22 г/дл в циклогексаноне при 30°C, а II имел $\bar{M}_v = 4,1 \cdot 10^4$. Определены как совместимые [89].
- г.30. PBX (I) — полиуретан (II). Вероятно совместимы: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — продукт P1050 фирмы Nippon Carbide Co., а II — продукт 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co. или пеллет 22S фирмы Nodogaya Co. [37].
- г.31. PBX (I) — полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе г.4 с тем отличием, что II был полиэфирной смолой эстер резин 20 фирмы Toyobo Co. [37].
- г.32. PBX (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Совместимы при определенных условиях: расслоение на два слоя через 55 дней циклогексанового раствора с концентрацией 10% при соотношении I/II от 2/8 до 5/5, когда I содержал 59,5% Cl и имел $\bar{M}_v = 4,0 \cdot 10^4$, а II был ковисетом с $\bar{M}_v = 2,9 \cdot 10^4$ (содержание винилхлоридных звеньев 80%, Cl — 44,1%) [122]; при рассмотрении в поляризационном микроскопе смеси тех же I и II при соотношении I/II = 2/8 были видны очень маленькие частицы [123]. Гомогенные растворы и прозрачные пленки, когда I — продукт P1050 фирмы Nippon Carbide Co., а II — эсулекс C, CL и CH-1 фирмы Shekisu Chemical Co. или денка винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co. [37]. Несовместимы при соотношении I/II от 9/1 до 4/1 и совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/9 в растворах и пленках, когда I был PBX-G, а II — виналит MPS [16].

- г.33. PBX (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Совместимы при определенных условиях или полностью совместимы: аналогично системе г.30 с тем отличием, что II — риурон QS-430 [37].
- г.34. PBX (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Совместимы при определенных условиях или полностью совместимы: аналогично системе г.30 с тем отличием, что II — эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].
- г.35. PBX (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Совместимы при определенных условиях или полностью совместимы: аналогично системе г.30 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].
- г.36. PBX (I) — сополимер бутадиена и стирола (II). Несовместимы: две области стеклования, согласно данным исследования при помощи крутильного маятника, когда II — буна S3 (75% бутадиеновых звеньев); аналогичные результаты были получены, когда II — буна S4 (по составу подобен буна S3) или буна SS (~60% бутадиеновых звеньев) [117]. Двухфазная система, согласно данным динамических механических исследований и дилатометрии, когда I имел $\bar{M}_v = 6,6 \cdot 10^4$, а II — каучук SBR, содержащий 24,5% стирольных звеньев, фирмы Japanese Synthetic Rubber Co. [118]. Предположительно совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I был PBX-G, а II — буна S3 (~80% бутадиеновых звеньев) [16].
- г.37. PBX (I) — сополимер бутадиена и α-метилстирола (II). Несовместимы: два максимума диэлектрических потерь при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда I имел $[\eta] = 0,91$ в циклогексане при 20°C, а II содержал 22,5% α-метилстирольных звеньев и имел $[\eta] = 0,56$ в циклогексаноне при 20°C [130]. Два максимума диэлектрических потерь при соотношении I/II от 9/1 до 4/6, однако авторы сочли компоненты совместимыми на том основании, что на кривых зависимости разрывной прочности и удлинения при разрыве от состава смеси имелись максимумы [131].
- г.38. PBX (I) — сополимер бутадиена с акрилонитрилом (II). Совместимы при некоторых условиях: одна $T_{ст}$, когда II содержал 36,9% акрилонитрильных звеньев [132]. Один максимум на температурной зависимости модуля потерь при сдвиге при испытании пленки, полученной испарением, когда II содержал 8,9% N (33,7% акрилонитрильных звеньев). Один максимум модуля потерь при сдвиге и один максимум диэлектрических потерь при соотношении I/II от 20/80 до 80/20, когда II — буна NW [134]. Одна область стеклования (крутильный маятник), когда II — пербуна (28% акрилонитрильных звеньев): при использовании в качестве II пербуна экстра (40% акрилонитрильных звеньев) и пербуна W также была обнаружена только одна область стеклования [117]. Смесь джеон полибленд 500 × 479, содержащая 76% I, давала прозрачные пленки, которые характеризовались одним пиком механических потерь [135]. Совместимы при 140–150°C, когда II был SKN-26 (26% акрилонитрильных звеньев) [91]. Одна температурная область механических потерь [125]. Одна $T_{ст}$ при соотношении I/II от 5/95 до 95/5 и две $T_{ст}$ при I/II = 1/1 (согласно данным дилатометрии), когда I был L-5, а II — SKN-40 [136]. Однородные смеси при содержании I 20–90 вес.% [95]. Одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК и механических исследований при помощи крутильного маятника; вид смеси в фазово-контрастном микроскопе аналогичен виду I при соотношении I/II = 7/3 (по весу), когда I — опанол 630 фирмы Monsanto Chemical Co., а II — продукт фирмы Firestone: FR-N-500, содержащий 77 вес.% бутадиеновых звеньев, FR-N-504, содержащий 55 вес.% бутадиеновых звеньев, а также при весовом соотношении I/II от 9/1 до

1/1, когда II был FR-N-510, содержащий 69 вес.% бутадиеновых звеньев [137]. Один релаксационный переход, согласно данным динамических механических исследований, при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, когда II был СКН-40, но два релаксационных перехода, когда II был СКН-26 или СКН-18 [138]. Две $T_{ст}$, согласно данным линейной дилатометрии, когда I—невикан фирмы Kema Nord AB (Швеция), а II—хайкар 1024, содержащий 21,7% акрилонитрильных звеньев, но одна $T_{ст}$, когда II—хайкар 1041, содержащий 41,6% акрилонитрильных звеньев [139]. Анализ микрофотографий привел авторов к выводу об однофазности смеси состава 1/1 [140]. Одна $T_{ст}$, согласно данным динамических механических исследований, и однородность смесей, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, при соотношении I/II от 2/3 до 13/7, когда II содержал 33% акрилонитрила [102]. Совместимы при соотношении I/II = 4/1—1/4 в растворах и пленках, когда I был PBX-G, а II—буна NW, содержащий 28% акрилонитрильных звеньев [16]. Гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был продуктом P1050 фирмы Nippon Carbide Co., а II—хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co., [37]. Анализ электронных микрофотографий прокрашенной смеси состава I/II = 100/15 указал на ее гетерогенность, когда I—джеон 103, EP-8 ($P = 800$) фирмы Japanese Geon Co., а II—хайкар 1043 фирмы Japanese Geon Co., содержащий 30% акрилонитрильных звеньев, или когда II содержал 8 и 15% акрилонитрильных звеньев; два пика динамических механических потерь и наличие фазовых доменов на электронных микрофотографиях при соотношении I/II = 100/15 и 100/25, когда II—хайкар 1014 фирмы B. F. Goodrich, содержащий 20% акрилонитрильных звеньев; была видна микрогетерогенная структура на электронных микрофотографиях, и обнаружен сдвиг по температуре пика механических потерь компонента I при увеличении содержания II, а пик потерь, соответствующий стеклованию II, присутствовал, по-видимому, во всех случаях, хотя, по мнению авторов, его не было при соотношениях I/II = 100/10 и 100/50, когда II—хайкар 1041 фирмы Japanese Geon Co., содержащий 40% акрилонитрильных звеньев [119].

г.39. PBX (I)—сополимер бутадиена и винилиденхлорида (II). Неопределенно: предположено, что совместимы на основании уменьшения удельного объема системы при смешении, когда II был DVKhB-70 (70% винилиденхлоридных звеньев) [30]. Предположено, что совместимы исходя из увеличения прочности и удлинения пленок при растяжении, когда II—дивинил-винилиденхлоридный каучук [141]. *Примечание:* уменьшение удельного объема системы может быть не связано с совместимостью компонентов [31].

г.40. PBX (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Совместим при определенных условиях: смеси состава I/II = 1/1 были прозрачными, когда II содержал 66–75 вес.% винилацетатных звеньев; наблюдались пики механических потерь, соответствующих стеклованию обоих компонентов, когда II содержал 40% винилацетатных звеньев; один промежуточный пик механических потерь, когда II содержал 65% винилацетатных звеньев, а соотношение I/II было равно 25/75 и 85/15 [142]. Один пик диэлектрических потерь при соотношении I/II от 1/4 до 4/1 и при содержании в II 45% винилацетатных звеньев [143]. Согласно анализу широких линий ЯМР, происходило разделение на фазы смеси, содержащей 3–14 вес.% II, когда I был получен суспензионной полимеризацией, а II—левапрен 450 M фирмы Bayer AG, содержащий 45 вес.% винилацетатных звеньев [144]. Один низкотемпературный релаксационный переход, согласно данным динамических механических исследований, при соотношении I/II от 1/9 до 1/4, и два релаксационных перехода при I/II от 1/1 до 92,5/7,5, когда I—невикан (Kema Nord AB) с $M_w = 7,4 \cdot 10^4$, а II—продукт VAE 661 (Wacker Chemie EG), содержащий

65 вес.% винилацетатных групп, с $M_n = 6,4 \cdot 10^4$ [145]. Две фазы, согласно данным электронно-микроскопическим исследованиям, но однородные смеси при смешении при 190° C, когда II—левапрен 450P фирмы Farbenfabriken Bayer, содержащий ~45% винилацетатных звеньев, с $M \approx (1,0 - 1,2) \cdot 10^5$ [146]. Очень мутная смесь при содержании II более 5%, когда I был получен суспензионной полимеризацией, а II содержал 45 вес.% винилацетатных звеньев; два пика динамических механических потерь при соотношении I/II от 17/3 до 1/1, когда II содержал 65 вес.% винилацетатных звеньев [147]. Два пика механических потерь при соотношении I/II от 1/9 до 3/1, когда I—сикрон 540 FM, а II—левапрен 450 P, содержащий 45 вес.% винилацетатных звеньев, с $M_n = 4,73 \cdot 10^4$ [148]. Гомогенный раствор, прозрачная пленка и одна $T_{ст}$, согласно данным ДТА, когда I—продукт P1050 фирмы Nippon Carbide Co., а II—соалекс R-CH фирмы Nippon Goshei Co. Негомогенный раствор и мутная пленка, когда II—соалекс R-CH (Nippon Goshei Co.), но гомогенный раствор и мутная пленка, когда II—соалекс R-F-H [37].

г.41. PBX (I)—хлорированный сополимер этилена и винилацетата (II). Неопределенно: два пика динамических механических потерь при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда I—сикрон 548 FM, а II—хлорированный левапрен 450P, содержащий 45 вес.% винилацетатных звеньев и 32% Cl с $M_n = 4,73 \cdot 10^4$; два пика динамических механических потерь при соотношении I/II = 1/4, один широкий пик при I/II = 3/7 и один пик потерь, расположенный очень близко к пику потерь, соответствующему стеклованию I, при соотношении I/II до 4/1; но, согласно мнению авторов, компоненты совместимы при содержании хлора в II более 38% [148].

г.42. PBX (I)—сополимер этилена, винилацетата и диоксида серы (Э-ВА-SO₂) (II). Совместимы при определенных условиях: одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК и механических исследований при помощи крутильного маятника; прозрачные смеси, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, при содержании в них 60—90% II, когда I—джеон 103, стабилизированный стабилизатором 831, с приведенной вязкостью 0,98 при концентрации 0,5% в тетрагидрофуране при 30° C, а II имел состав Э/ВА/SO₂ = 72,7/18,5/8,8 (мол.%) с приведенной вязкостью 0,4—0,5 при концентрации 0,5% в тетрагидрофуране при 30° C; две $T_{ст}$ (ДСК, крутильный маятник) и две фазы (фазово-контрастная микроскопия) при содержании в смеси II 30%, когда II имел состав Э/ВА/SO₂ = 89,0/7,8/3,2 (мол.%) [149].

г.43. PBX (I)—сополимер этилена и винилового спирта (II). Несовместимы: мутные смеси, когда I содержал 1,5 вес.% этиленовых звеньев и 2% стабилизатора, а II—22 вес.% звеньев винилового спирта [116].

г.44. PBX (I)—сополимер этилена и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях: прозрачные смеси, когда I содержал 1,5 вес.% этиленовых звеньев и 2% стабилизатора, а II—13 вес.% акрилонитрильных звеньев [116].

г.45. PBX (I)—сополимер этилена и N,N-диметилакриламида (II). Совместимы при определенных условиях: прозрачные смеси при соотношении I/II = 3/7 и 1/1, когда I был таким же, как в системе г.44, а II содержал 73 вес.% этиленовых звеньев [116].

г.46. PBX (I)—сополимер этилена и N-метил-N-винилацетатамида (II). Совместимы при определенных условиях: прозрачный расклав при соотношении I/II = 9/1, когда I был таким же, как в системе г.44, а II содержал 90,9% этиленовых звеньев; прозрачные смеси при соотношении I/II = 1/1, когда II содержал 81,6% этиленовых звеньев [116].

г.47. PBX (I)—сополимер этилена и n-бутилуретана (II). Совместимы при

определенных условиях: однородная прозрачная смесь состава 1/1, когда I и II были такими же, как в системе г.43, но II был обработан *n*-бутилизоцианатом [116].

г.48. ПВХ (I)—сополимер этилена и 4-винилпиридина (II). Совместимы при определенных условиях: растворение смеси состава 1/1 в тетрагидрофуране при 60°C приводило к образованию прозрачного однофазного раствора, когда I был таким же, как в системе г.44, а II содержал 11 вес.% 4-винилпиридиновых звеньев [116].

г.49. ПВХ (I)—сополимер этилена и N, N-диметиламиноэтилметакрилата (II). Совместимы при определенных условиях: прозрачная смесь состава 1/1, когда I был таким же, как в системе г.44, а II содержал 89 вес.% этиленовых звеньев [116].

г.50. ПВХ (I)—сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Совместимы при определенных условиях: аналогично системе г.30 с тем отличием, что II—продукт S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

г.51. ПВХ (I)—сополимер стирола и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе г.4 с тем отличием, что II—стайрит CM-2 и CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

г.52. ПВХ (I)—сополимер метилметакрилата и этилметакрилата (ММА-ЭМА) (II). Совместимы при определенных условиях: разделение на фазы при концентрации твердого полимера 10%, когда в II молярное соотношение ММА/ЭМА = 73/27 или выше; совместимы при молярном соотношении ММА/ЭМА = 55/45 или ниже [121].

г.53. ПВХ (I)—сополимер акрилонитрила и 2-этилгексилакрилата (II). Несовместимы: мутноватые пленки, наличие доменов, согласно данным электронно-микроскопических исследований, при соотношении I/II = 3/2, когда I—гудир плайовик K656 и K906 или дау 144, а II содержал 40% акрилонитрильных звеньев [150].

г.54. ПВХ (I)—сополимер α -метилстирола, метакрилонитрила и этилакрилата (АМС-МАН-ЭА) (II). Совместимы при определенном содержании II в смеси: прозрачные пленки, одна $T_{ст}$ для смеси состава 1/1, зависимость деформационной теплостойкости от состава смеси при соотношениях I/II от 4/1 до 1/4, а также зависимость $T_{ст}$ от состава смеси при следующем составе сополимера: АМС/МАН/ЭА = 58/40/2 (вес.%) [151].

г.55. ПВХ (I)—кумароновая смола (II). Несовместимы: аналогично системе г.4 с тем отличием, что II был продуктом фирмы Mitsubishi TG [37].

г.56. ПВХ (I)—инденовая смола (II). Вероятно совместимы: аналогично системе г.30 с тем отличием, что II был продуктом VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

Д. Полиэтилен (ПЭ) и другие полимеры

д.1. ПЭ (I)—ПЭ (II). Неопределенно (зависит от молекулярного веса и молекулярновесового распределения): две или три фазы в дифениловом эфире при различных температурах в соответствии с теоретическими предсказаниями, когда I имел $M_w = 5,40 \cdot 10^5$, а II имел $M_w = 1,2 \cdot 10^4$ или $2,5 \cdot 10^4$ [152].

д.2. ПЭ (I)—полипропилен (II). Совместимы при некоторых условиях (совместимы, если II—атактический): область несовместимости внутри тройной фазовой диаграммы (I—II—дифениловый эфир), когда I—линейный полимер, а II—атактический, но I и II смешивались; крайне плохо совместимы при изотактическом II [52, 66]. Полная совместимость в растворе в дифениловом эфире

не выше 157,5°C при полной совместимости I и II в отсутствие растворителя при всех исследованных температурах, когда I—марлекс 6050 с $M_n = 7,9 \cdot 10^3$ и $M_w = 7,6 \cdot 10^4$, а II—атактический с $[\eta] = 0,85$ при 135°C в декалине; несовместимы в отсутствие растворителя и в дифениловом эфире при температурах даже выше 164,2°C, когда II—изотактический карлона GM-21, $M_n = 5,2 \cdot 10^4$, $M_w = 6,4 \cdot 10^5$ [57].

д.3. ПЭ (I)—полиизобутилен (II). Несовместимы: два аморфных гало на рентгенограммах при содержании II 5—20%, когда I был ПЭ высокой плотности Р-4007 ЕТА или Р-4015 ЕТА, а II—PIB-118 [153]. Две фазы при содержании I/II от 1/9 до 9/1 при 100°C, когда I—миратен 1311, а II—опанол В100 [16].

д.4. ПЭ (I)—полубутадиен (II). Почти совместимы: разделение на фазы при 90°C кислородного раствора с концентрацией полимеров 20% при весовом соотношении I/II = 1/1. Две области стеклования, согласно данным радиотермоллюминесцентного анализа, когда II был СКД, содержащий 2,5% 1,2-звеньев [154].

д.5. ПЭ (I)—полистирол (II). Несовместимы: разделение на фазы при 90°C кислородного раствора с концентрацией полимеров 10% при весовом соотношении I/II = 1/1, когда II имел $[\eta] = 1,06$ в толуоле [124].

д.6. ПЭ (I)—полиэтилакрилат (II). Неопределенно, возможно совместимы: механически не смешивались в отсутствие кремнезема; при добавлении кремнезема получали прозрачные смеси при соотношении I/II, равном 4/1, 1/2, 1/3 и 1/5 [109].

д.7. ПЭ (I)—поли-*n*-бутилакрилат (II). Неопределенно, возможно совместимы: молочного цвета смеси (механическое смешение); прозрачные смеси при добавлении кремнезема 82 [109].

д.8. ПЭ (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Неопределенно, возможно совместимы: молочного цвета смеси (механическое смешение); при добавлении кремнезема получали прозрачные смеси, когда соотношение I/II равно 3/1, 3,2/1, 3,5/1, а II содержал 80 мол.% этиленовых звеньев [109].

д.9. ПЭ (I)—сополимер этилакрилата и акрилонитрила (II). Неопределенно, возможно совместимы: механически не смешивались в отсутствие кремнезема; при добавлении кремнезема получали прозрачные смеси при соотношении I/II, равном 3/1, 1/1 и 1/3, когда II содержал 80 мол.% этилакрилатных звеньев [109].

д.10. ПЭ (I)—сополимер бутадиена, стирола и метакриловой кислоты (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов в органических растворителях при концентрации полимеров 1—5%, за исключением того случая, когда соотношение I/II равно 3/1 (разделение на фазы не происходило в течение 60 дней); I был ПЭ высокого давления, а II—СКС-30-1 (30% стирольных звеньев, 1,25 или 8% метакриловых звеньев) [30].

Е. Полибутадиен (ПБ) и другие полимеры

е.1. ПБ (I)—ПБ (II). Вероятно совместимы: одна $T_{ст}$ (радиотермоллюминесцентный анализ), когда I был СКД, стереорегулярный, содержащий 3% 1,2-звеньев, а II был СКБМ-50; одна $T_{ст}$ при весовом соотношении от 1/9 до 9/1, когда II был СКБ-60 (все образцы содержали 40—66% 1,2-звеньев) [50]. Одна $T_{ст}$ (радиотермоллюминесцентный анализ), но более близкая к $T_{ст}$ компонента II при соотношении I/II от 3/7 до 7/3, когда I был СКД, содержащий 2,5% 1,2-звеньев, а II—СКБ, содержащий 60% 1,2-звеньев [154]. Одна $T_{ст}$ (радиотермоллюминесцентный анализ), но $T_{ст}$ для I и II близки друг к другу, когда I—натриевый ПБ СКБМ-50, а II—натриевый ПБ СКБ-60, при соотношении I/II = 1/1, а также когда II был СКД при соотношении I/II, равном 1/1 и 4/1 [105].

е.2. ПБ (I)—полистирол (II). Несовместимы [117]: разделение на фазы рас-

творов смесей различного состава в различных растворителях [27, 51, 76, 77, 111, 155–158]; обнаружено две $T_{ст}$ для смесей различного состава [118, 159, 160].

е.3. ПБ (I)—полиметилметакрилат (II). Несовместимы: наличие двух фаз согласно данным дилатометрии и результатам исследования динамических механических свойств, когда I был продуктом 2004 фирмы Firestone Co. с содержанием геля 85%, а II—полимер фирмы Mitsubishi Rayon Co. [118].

е.4. ПБ (I)—сополимер изопрена и изобутилена (II). Несовместимы: очень мутные пленки из смеси состава 1/1, когда I был BWH буна CB10, *цис*-BR, а II—полисар бутил 301 [161].

е.5. ПБ (I)—сополимер бутадиена и стирола (Б-С) (II). Совместимы при некоторых условиях: разделение на фазы бензольных и бензиновых растворов, когда I был СКБ с $[\eta] = 1,70$ в бензоле, а II—СКБ-30 (30% стирольных звеньев) с $[\eta] = 1,50$ в бензоле [76, 77]. Разделение на фазы 5%-ного бензинового раствора смеси состава 1/1, когда I был СКБ, а II—СКБ-30 [99]. Одиночные пики механических и диэлектрических потерь, но пик механических потерь с пещом при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда I был 1,4-*цис*-полибутадиеном, а II—JSR 1500 [104]. Одиночные пики механических и диэлектрических потерь при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда II содержал менее 25% С, а I—диен NF-35 с низким содержанием *цис*-звеньев; смеси с соотношением I/II = 2/3 гомогенны при рассматривании в фазово-контрастном микроскопе, когда II содержал менее 30% С; два пика потерь у смесей с соотношением I/II от 1/4 до 4/1, когда II содержал более 41,4% С; разделение на фазы, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, при соотношении I/II = 2/3, когда II содержал более 57% С [162]. Совместимы согласно данным фазово-контрастной и электронной микроскопии при соотношении I/II от 1/3 до 3/1, когда II был бутадиеновым каучуком с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев или эмульсионным 1,4-*цис*-бутадиеновым каучуком EBR, а II—SBR 1500 [106]. Одиночный пик механических потерь, расположенный вблизи пика потерь одного из исходных компонентов, когда I был *цис*-бутадиеновым каучуком, содержащим 97% *цис*-звеньев, а II—синпол 1500 фирмы Texas U. S. Chemical Co., содержащий 23% С; две $T_{ст}$ согласно данным ДТА, когда II был EBR, а II—синпол 8000, содержащий 40% С [163]. Гомогенная структура, согласно данным фазово-контрастной и электронной микроскопии, когда I—1,4-*цис*-полибутадиен, а II—SBR 1500 [100]. Две области стеклования, согласно данным динамических механических исследований, в невулканизированной смеси и одна область стеклования в вулканизированной смеси при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, когда I был каучуком BR фирмы Japan Synthetic Co. или EBR, а II—SBR 1500 [45]. Одна $T_{ст}$ согласно данным дилатометрии и динамических механических исследований, когда I—диен 55 NF фирмы Firestone Tire and Rubber Co., а II—SBR 1712 [101]. Прозрачные пленки из смеси состава 1/1; обнаружен процесс кристаллизации при механических исследованиях на крутильном маятнике при содержании II в смеси до 50%; одна $T_{ст}$ в аморфных образцах и аморфных областей в частично кристаллических образцах при соотношении I/II от 1/4 до 4/1 [161]. Два релаксационных перехода, согласно данным динамических механических исследований в смеси состава 1/1, если смешивание проводили не слишком долго; смеси, приготовленные через раствор, имели две области стеклования; после вальцевания этих смесей наблюдали только одну область стеклования, и вновь две области стеклования после последующего их растворения и удаления растворителя; смеси с соотношением I/II от 1/9 до 1/1 имели одну $T_{ст}$, а смеси с соотношением I/II от 1/1 до 9/1 имели также $T_{пл}$; смесь состава 1/1 имела, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, тонкую гетерогенную структуру, которая исчезала после нагревания смеси до 80°С [102].

е.6. ПБ (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы (но, по-видимому, совместимы при определенных условиях, в частности при низком содержании в II акрилонитрильных звеньев): разделение на фазы бензольного раствора смеси состава 1/1 с концентрацией полимеров 5%, когда I был СКБ, а II—СКН-18 [99]. Две $T_{ст}$ согласно данным нескольких методов исследования, в смесях различного состава при использовании II с различным содержанием акрилонитрильных звеньев [50, 101, 105]. Прозрачные пленки, когда I—*цис*-бутадиеновый каучук BWH буна CB10, а II—байер пербуна 3805 [161].

е.7. ПБ (I)—сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: две $T_{ст}$ согласно данным нескольких методов исследования, в ряде смесей, для приготовления которых использовали II с содержанием акрилонитрильных звеньев от 25 до 50%.

е.8. ПБ (I)—сополимер этилена и пропилена (II). Несовместимы: две $T_{ст}$ согласно данным радиотермолюминесцентного анализа при весовом соотношении I/II от 97/3 до 3/97, когда I—стереорегулярный СКД, содержащий 3% 1,2-звеньев, а II—СКЭП [50].

е.9. ПБ (I)—сополимер этилена, пропилена и диена (II). Совместимы при определенных условиях: совместимы при комнатной температуре, но несовместимы при более высоких температурах, когда I был бутилкаучуком, а II—EPDM [164]. Совместимы в отсутствие растворителя, но имеется область несовместимости в середине тройной диаграммы I-II-бензол, когда I—бутилкаучук, а II—EPDM [52]. Две $T_{ст}$ согласно температурной зависимости модуля потерь при сдвиге, в вулканизованных смесях с соотношением I/II от 1/4 до 4/1; пленки из смеси состава 1/1 очень мутные, I кристаллизовался при содержании II до 50%, когда I был *цис*-бутадиеновым каучуком BWH буна CB10, а II—EPDM, DSM келтон 512 [161].

е.10. ПБ (I)—сополимер этилена, пропилена и неизвестного мономера (II). Несовместимы, согласно данным фазово-контрастной и электронной микроскопии, когда I был каучуком с высоким содержанием 1,4-*цис*-звеньев, а II—EPT [106].

Ж. Поливинилацетат (ПВА) и другие полимеры

ж.1. ПВА (I)—сшитый ПВА (II). Совместимы: анализ набухания II в растворе I в этилацетате показал, что параметр взаимодействия I с II являлся отрицательной величиной, когда I имел $[\eta] = 0,089$ и 0,139 или когда его степень полимеризации была равна 48 и 94 (данные криоскопии) [165].

ж.2. ПВА (I)—полистирол (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов различных по составу смесей во многих растворителях [37, 78, 79, 86, 120, 124, 166, 167], две $T_{ст}$ для смеси еще одного состава, согласно данным нескольких методов исследования [118].

ж.3. ПВА (I)—поли-*и*-метилстирол (II). Несовместимы: разделение на фазы при 25°С бензольного раствора смеси состава 1/1 по весу при концентрации полимеров 20%, когда I имел $M = 5 \cdot 10^4$ или $1,5 \cdot 10^5$, а II имел $\eta_{уд} = 0,17$ при концентрации 0,1% в бензоле [124].

ж.4. ПВА (I)—поли-*и*-хлорстирол (II). Несовместимы: аналогично системе ж.3 с тем отличием, что II имел $\eta_{уд} = 0,06$ при концентрации 0,1% в толуоле [124].

ж.5. ПВА (I)—полиметилакрилат (II). Неопределенно: полученные из раствора пленки из смеси состава 1/1 были совсем прозрачными, но имели две $T_{ст}$, а иногда одну $T_{ст}$ ПВА, согласно температурной зависимости модуля потерь при сдвиге [134]. Определены как совместимые без доказательств [83]. Не

происходило разделения на фазы растворов любых концентраций смеси состава 1/1 в ацетоне, диоксане или бензоле при 25°C, когда I имел $M = 5 \cdot 10^4$ или $1,5 \cdot 10^5$, а II имел $\eta_{уд} = 0,15$ при концентрации 0,1% в ацетоне [124]. Указано, что смесь с весовым соотношением I/II = 1/1 являлась гомогенной [95]. Пленка и раствор 6 г смеси состава 1/1 в 10 мл этилацетата прозрачны на просвет, но неоднородны при косом освещении; неомогенный раствор в толуоле, когда I имел $M_w = 2,75 \cdot 10^5$, а II — $M_w = 3,65 \cdot 10^5$ [168].

ж.6. ПВА (I) — полиэтилакрилат (II). Вероятно совместимы: определены как совместимые без доказательств [83].

ж.7. ПВА (I) — полибутилакрилат (II). Неопределенно: разделение на фазы раствора в ацетоне, когда I имел $[\eta] = 1,77$ в ацетоне, а II имел $[\eta] = 1,00$ в ацетоне [76, 77]. Определены как совместимые без доказательства [83].

ж.8. ПВА (I) — полиметилметакрилат (II). Неопределенно: разделение на фазы раствора в ацетоне, когда I имел $[\eta] = 1,92$ в ацетоне, а II имел $[\eta] = 1,30$ в ацетоне [76, 77]. Определены как совместимые без доказательства [83]. Пленки, содержащие синтетический II, способны набухать в парах ряда спиртов [163]. Пленки, содержащие 2-3% CHCl_3 , были прозрачными, но обнаруживали два пика механических потерь и две $T_{ст}$, согласно ходу кривой температурной зависимости показателя преломления, когда I имел степень полимеризации 850, а II — 3000 и оба были промышленными образцами; пленки, содержащие 22% CHCl_3 при соотношении I/II = 3/7, характеризовались одним пиком механических потерь [170]. Разделение на фазы растворов в ацетоне с концентрацией полимеров выше 4,5% и растворов в этилацетате с концентрацией полимеров выше 8,5% при 16-18°C, когда I — родопас Н, $M_n = 5,6 \cdot 10^4$, $[\eta] = 0,60$ в ацетоне, а II имел $M_n > 2 \cdot 10^6$, $[\eta] = 3,65$ в ацетоне; те же I и II совместимы в растворе в диоксане и в уксусной кислоте при концентрации компонентов смеси выше 10% [78]. Разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в ацетоне при концентрации полимеров 20% при 25°C, когда I имел $M = 5 \cdot 10^4$ или $1,5 \cdot 10^5$, $[\eta] = 1,11$ в ацетоне, а II имел $[\eta] = 0,28$ в ацетоне [124]. Не происходило разделения на фазы раствора смеси состава 1/1 в диклогексане, а пленка из этой смеси была прозрачной, когда I — винак В-100 фирмы Air Reduction and Chemical Co., а II — люцит 147 или 148 фирмы du Pont [79]. Прозрачные пленки, полученные вакуумной сублимацией растворителя из замороженных растворов; одна $T_{ст}$, зависящая от состава, согласно dilatометрическим измерениям, но две $T_{ст}$, т.е. разделение на фазы после нагревания образцов при 130°C, когда I имел $M_v = 1,4 \cdot 10^5$, а II — $M_v = 3,3 \cdot 10^5$ [42]. Прозрачные гомогенные растворы и пленки из них, когда растворителем служил хлороформ, толуол и хлорбензол, но разделение на фазы, когда растворителем были этилацетат, диметилформамид и бензилацетат [36]. Гомогенные растворы и пленка, но две $T_{ст}$, согласно данным ДТА, когда I — продукт NZ-5 фирмы Nippon Goshai Co., а II — полимер фирмы Mitsubishi Rayon Co. [37].

ж.9. ПВА (I) — полиэтилметакрилат (II). Несовместимы: определены как несовместимые без доказательств [83].

ж.10. ПВА (I) — поли-*n*-бутилметакрилат (II). Несовместимы: определены как несовместимые без доказательств [83].

ж.11. ПВА (I) — полиакрилонитрил (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов смеси состава 1/1 в диметилформамиде и в диметилсульфоксиде через 50 дней, однако авторами определены как совместимые, исходя из наличия минимума на кривой зависимости энергии активации распада на фазы от состава [81] (см. примечание к системе б.5).

ж.12. ПВА (I) — поливинилнитрат (II). Совместимы: одна $T_{ст}$, но $T_{ст}$ у I

и у II отличаются менее чем на 1°; однако смеси имели более высокие $T_{ст}$, чем гомополимеры, при весовом соотношении I/II от 9/1 до 1/9, когда I имел степень полимеризации 1800, а II был нитрованный поливиниловый спирт со степенью полимеризации 1700 (94,8% нитрогрупп) [171]. В гомополимере было видно больше структурных образований, чем в смесях, при рассмотрении в фазово-контрастном микроскопе; ИК-спектры и рентгенограммы смесей были промежуточными между таковыми для I и II; показатель преломления и $T_{ст}$, определенные по положению пика механических потерь, имели минимальные значения при некотором составе смесей [172].

ж.13. ПВА (I) — поливинилпирролидон (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I — продукт NZ-5 фирмы Nippon Goshai Co., а II — продукт K-30 фирмы General Aniline and Film Co. [37].

ж.14. ПВА (I) — полиметилвинилкетон (II). Несовместимы: аналогично системе ж.3 с тем отличием, что II имел $\eta_{уд} \approx 1,6$ при концентрации 0,1% в этилацетате [124].

ж.15. ПВА (I) — поливинилацетат (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов смесей нескольких составов в ряде растворителей [78].

ж.16. ПВА (I) — поливинилбутираль (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II был продуктом BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

ж.17. ПВА (I) — поливинилденхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II был продуктом EX5701 фирмы Asahi Dow Co. [37].

ж.18. ПВА (I) — поли- ξ -капролактон (II). Несовместимы: две $T_{ст}$, согласно температурной зависимости модуля потерь при сдвиге, в смесях с соотношением I/II от 9/1 до 1/9 [89].

ж.19. ПВА (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: разделение на фазы циклогексанового раствора смеси состава 1/1, непрозрачная пленка, когда I — винак В-100 фирмы Air Reduction and Chemical Co., а II — лексан 125 фирмы General Electric или мерлон М-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

ж.20. ПВА (I) — полиэпихлоргидрин (II). Несовместимы: аналогично системе ж.19 с тем отличием, что II — хайдрин 100 фирмы B.F. Goodrich [79].

ж.21. ПВА (I) — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Несовместимы: аналогично системе ж.19 с тем отличием, что II был ПФО фирмы General Electric Co. [79].

ж.22. ПВА (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе ж.19 с тем отличием, что II — полисульфон фирмы Union Carbide [79].

ж.23. ПВА (I) — полиуретан (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворах и пленках при различных составах смесей и при использовании также в качестве II полиэфироуретанов [37, 79].

ж.24. ПВА (I) — полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II — полиэфирная смола эстер резин 20 фирмы Toybo Co. [37].

ж.25. ПВА (I) — сульфохлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе ж.25 с тем отличием, что II — хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

ж.26. ПВА (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Совместимы при определенных условиях: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I был продуктом NZ-5 фирмы Nippon Goshai Co., а II — соалекс R-CH фирмы Nippon Goshai Co., но гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда II — соалекс R-FH [37].

ж.27. ПВА (I)—сополимер винилацетата и винилхлорида (II). Неопределенно, но, по-видимому, совместимы при определенных условиях: два пика механических потерь в смесях с соотношением I/II, равным 50/50 и 40/60, один пик механических потерь при соотношении I/II, равном 20/80 и 60/40, когда I—виналит SP 60, а II—виналит MPS [134]. Разделение на фазы циклогексанового раствора смеси 1/1, когда I—винак B-100 фирмы Air Reduction and Chemical Co., а II—джеон 440 × 24 фирмы B. F. Goodrich [79]. Гомогенные смеси, содержащие 40-50 вес.% I, когда II содержал 90% винилхлоридных звеньев [95]. Расслоение на две или три фазы через 55 дней 10%-ного раствора в циклогексане смесей с соотношением I/II от 2/3 до 4/1, когда I имел $\bar{M}_w = 4,85 \cdot 10^5$ и 85% ацетатных групп, а II был ковисет с $\bar{M}_w = 2,9 \cdot 10^4$, содержание Cl 44,1%, винилхлоридных звеньев 80% [122]; видны маленькие частицы в поляризационном микроскопе в смеси состава I/II = 3/2 [123]. Негомогенные растворы и мутные пленки, когда I был продуктом NZ-5 фирмы Nippon Goshei Co., а II—эсулекс CL или CH фирмы Shekisui Chemical Co., а также денка винил 1000 АК, Denki Chemical Co. [37].

ж.28. ПВА (I)—сополимер винилацетата, винилхлорида и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II—эсулекс А фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

ж.29. ПВА (I)—сополимер винилацетата, винилхлорида и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II—эсулекс М, Shekisui Chemical Co. [37].

ж.30. ПВА (I)—сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

ж.31. ПВА (I)—сополимер бутадиена со стиролом (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II—хайкар 2057, Nippon Rubber Co. [37].

ж.32. ПВА (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: разделение на фазы в пленках и растворах при различных составах смеси [37, 39].

ж.33. ПВА (I)—сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II—риурон QS-430 [37].

ж.34. ПВА (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

ж.35. ПВА (I)—сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе ж.19 с тем отличием, что II—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

ж.36. ПВА (I)—сополимер стирола и акрилонитрила (II): аналогично системе ж.19 с тем отличием, что II—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

ж.37. ПВА (I)—сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: гомогенные растворы и прозрачные пленки, но две $T_{ст}$, согласно данным ДТА, когда I был продуктом NZ-5 фирмы Nippon Goshei Co., а II—стайрит CM-2 и CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

ж.38. ПВА (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Вероятно совместимы при некоторых условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—продукт NZ-5 фирмы Nippon Coshei Co., а II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

ж.39. ПВА (I)—сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Вероятно совместимы или совместимы при некоторых условиях: не про-

исходило разделения на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне, а пленка была прозрачной, когда I—винак B-100 фирмы Air Reduction and Chemical Co., а II—гентрез AN 169 фирмы B. F. Goodrich [79].

ж.40. ПВА (I)—сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе ж.19 с тем отличием, что II—хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

ж.41. ПВА (I)—различные смолы (II). Несовместимы: аналогично системе ж.13 с тем отличием, что II был нефтеполимерной смолой нитусеки неополимер 150 фирмы Nippon Petroleum Chemical Co., кумароновой смолой фирмы Mitsubishi TG или инденовой смолой VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

3. Полистирол (ПС) и другие полимеры

3.1. ПС (I)—полипропилен (II). Несовместимы: разделение на фазы при 20-60°С толуольных растворов смесей различных составов, в которых I имел \bar{M}_n от $6 \cdot 10^4$ до $7 \cdot 10^5$, а II имел \bar{M}_n от $2 \cdot 10^4$ до 10^5 [55].

3.2. ПС (I)—полибутен-1 (II). Несовместимы: согласно фазовым диаграммам I—II—CCl₄, происходило разделение на фазы при содержании растворителя до 60-70%, когда I был PS-200 фирмы USS Chemical Co. с $\bar{M}_w = 8,5 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$, а II—продукт PB-001 фирмы Witco Chemical Co. с $\bar{M}_n = 9,7 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6$, а также PB-003 с $\bar{M}_w = 3,0 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 6$ или PB-004; разделение на фазы при содержании растворителя до 78%, когда I был PS-209 фирмы USS Chemical Co. с $\bar{M}_n = 9,6 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2$, а II—PB-004 фирмы Witco Chemical Co. [173].

3.3. ПС (I)—полиизобутилен (II). Несовместимы: согласно данным светорассеяния смесями фракций I и II, параметр взаимодействия полимеров имел очень маленькое значение, что указывало на их по крайней мере частичную совместимость [174]. Разделение на фазы растворов смесей различного состава в различных растворителях [16, 156, 175]. $T_{ст}$ смесей, согласно кривым температурной зависимости их теплоемкости, была близка к $T_{ст}$ ПС; содержание в смеси II до 20% оказывало слабое влияние на значение $T_{ст}$, при содержании II 30% это влияние было большим; для исследования использовали смесь, полученную полимеризацией стирола, смешанного с II, который имел $M = 1,2 \cdot 10^4$ [176].

3.4. ПС (I)—полихлоропрен (II). Несовместимы: в растворах и пленках при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, когда I был BW, а II—неопрен AC [16].

3.5. ПС (I)—хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе 3.4 с тем отличием, что II—винофлекс PC [16].

3.6. ПС (I)—хлорированный поливинилиденхлорид (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—стайрон 666 фирмы Asahi Dow Co., а II—продукт EX 5701 той же фирмы [37].

3.7. ПС (I)—поли-2-винилпиридин (II). Несовместимы: осаждались из раствора в CH₂Cl₂, когда I был продуктом SGN-3000 фирмы Union Carbide с приведенной вязкостью 0,85 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH₂Cl₂, а II имел приведенную вязкость 1,095 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH₂Cl₂ [177].

3.8. ПС (I)—поливинилтолуол (II). Несовместимы: в течение всего процесса полимеризации 10%-ного раствора I в мономере II смесь была мутной, когда II содержал 60% м-замещенных и 40% п-замещенных звеньев [178].

3.9. ПС (I)—поли-α-метилстирол (II). Совместимы при определенных условиях: смеси были мутными и имели два пика механических потерь, хотя соответствующие блок-сополимеры имели только одну $T_{ст}$; нефракционированный блок-сополимер был прозрачным, а фракции этого блок-сополимера—

мутными [179]. Две $T_{ст}$ согласно данным термомеханического исследования и прозрачный 30%-ный раствор в бензоле [180]. Одна $T_{ст}$ согласно данным ДТА, у смеси состава 1/1, когда I имел $\bar{M}_n = 5,1 \cdot 10^4$, а II — $\bar{M}_w = 1,85 \cdot 10^5$, $\bar{M}_n = 1,47 \cdot 10^5$, и у смеси с соотношением I, II, равным 1/4 и 2,3, когда I имел $\bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^5$, но две $T_{ст}$ у смеси состава 1/1, когда I имел $\bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^5$ [181]. Две $T_{ст}$ согласно данным динамических механических исследований при соотношении I/II = 1/3, когда I был продуктом SMD-3500 фирмы Union Carbide с $\bar{M}_n = 1,1 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w = 2,70 \cdot 10^5$, а II имел $\bar{M}_w = 3,1 \cdot 10^5$, а также когда I имел $\bar{M}_w = 3,6 \cdot 10^4$, а II имел $\bar{M}_n = 1,60 \cdot 10^5$ и $\bar{M}_w = 1,65 \cdot 10^5$ [182]. Данные ДСК указывали на совместимость, а данные рассеяния нейтронов под малыми углами на то, что $(\bar{M}_n)_{прибл} = \bar{M}_w$, т.е. на отсутствие кластеров I, наблюдающихся при несовместимости, когда I имел $\bar{M}_w = 5,4 \cdot 10^4$, а II был дейтерированным полимером [183].

3.10. ПС (I) — поли-*о*-метилстирол (II). Неопределенно: не происходило разделения на фазы растворов в $CHCl_3$ смеси состава 1/1 при любых концентрациях, когда I имел $[\eta] = 1,06$ в толуоле, а II имел $\eta_{уд} = 0,15$ при концентрации 0,1% в бензоле [124]. Разделение на фазы растворов смеси состава 1/1 в $CHCl_3$ при концентрациях выше 0,25 г полимеров/см³ $CHCl_3$, когда I имел $[\eta] = 0,9$ в бензоле, а II — $[\eta] = 1,1$ в $CHCl_3$ [184].

3.11. ПС (I) — поли-*м*-метилстирол (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов в $CHCl_3$ смесей различных составов [124, 184].

3.12. ПС (I) — поли-*п*-метилстирол (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов в $CHCl_3$ смесей различных составов [124, 184].

3.13. ПС (I) — поли-*п*-хлорстирол (II). Несовместимы: разделение на фазы бензольных растворов смесей различных составов [124, 184].

3.14. ПС (I) — полихлорстирол (II). Несовместимы: аналогично системе 3.7 с тем отличием, что II был смесью изомеров и имел приведенную вязкость 0,639 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

3.15. ПС (I) — полидихлорстирол (II). Несовместимы: аналогично 3.7 с тем отличием, что II был смесью изомеров и имел приведенную вязкость 0,647 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

3.16. ПС (I) — полиметоксистирил (II). Несовместимы: разделение на фазы бензольного раствора смеси состава 1/1 по объему при концентрации полимеров 12,4%, когда I имел $[\eta] = 0,9$ в бензоле, а II имел $[\eta] = 0,2$ в бензоле [184].

3.17. ПС (I) — поли-*п-трет*-бутилстирол (II). Несовместимы: в течение всего процесса полимеризации 10%-ного раствора I в мономере II смесь была мутной [178].

3.18. ПС (I) — полиметилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов ряда смесей в нескольких растворителях [124, 185]. Пленки, полученные из растворов, были беловатыми и имели две $T_{ст}$ [78].

3.19. ПС (I) — полиэтилакрилат (II). Несовместимы: расслоение на ранних стадиях полимеризации раствора II в мономере I [178]; разделение на фазы растворов [185]; смеси, являющиеся взаимопроницаемыми сетками, опалесцировали и имели две $T_{ст}$ согласно данным динамических механических исследований, когда II содержал 1% бутадиеновых звеньев [186].

3.20. ПС (I) — полибутилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора в хлороформе с концентрацией полимеров более 5 г/дл при 25°C, когда I имел $\bar{M}_n = 5,0 \cdot 10^5$, а II имел $\bar{M}_n = 1,5 \cdot 10^6$ [185].

3.21. ПС (I) — полициклододецилакрилат (II). Несовместимы: беловатые мутные пленки, имеющие две $T_{ст}$ согласно данным ДСК, при содержании II 20 и 50%, когда I имел $\bar{M}_n = 9,0 \cdot 10^4$, а II имел $\bar{M}_n = 1,84 \cdot 10^5$ при $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,94$ [187].

3.22. ПС (I) — полиметилметакрилат (II). Несовместимы: параметр взаимодействия I и II имеет небольшое значение, но соответствующее их несовместимости [188]. Разделение на фазы на ранних стадиях полимеризации раствора II в мономере I [178]. Разделение на фазы растворов во многих растворителях и в пленках [16, 37, 78, 79, 124, 166, 170, 184, 185, 189]. Две $T_{ст}$ согласно данным различных методов исследования [118, 170]. Исследования предельной растворимости I в II (и наоборот) показали, что она является низкой [27, 108, 190—192].

3.23. ПС (I) — полибутилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе 3.20, но II не был охарактеризован [185].

3.24. ПС (I) — полибензилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе 3.20 с тем отличием, что II имел $[\eta] = 0,629$ в бензоле при 30°C [185].

3.25. ПС (I) — полиизоборнилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе 3.20, но II не был охарактеризован [185].

3.26. ПС (I) — поливинилпирролидон (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II был продуктом K-30 фирмы General Aniline and Film [37].

3.27. ПС (I) — поливинилацеталь (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов в хлороформе при концентрации полимеров выше 3,2% при 16—18°C, когда I имел $\bar{M}_n = 2,25 \cdot 10^5$, $[\eta] = 2,15$ в $CHCl_3$, а II имел $\bar{M}_n = 3,8 \cdot 10^4$, $[\eta] = 0,75$ в ацетоне [78].

3.28. ПС (I) — поливинилбутираль (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II был продуктом BM-2 Shekisu Chemical Co. [37].

3.29. ПС (I) — полиэтиленоксид (II). Несовместимы: несовместимы, когда I имел $\bar{M}_w = 1,5 \cdot 10^5$, а II — низкомолекулярный полигликоль E 4000 фирмы Dow Chemical Co. или высокомолекулярный полимер WSR-35 фирмы Union Carbide [193].

3.30. ПС (I) — поливинилметилэфир (II). Совместимы при определенных условиях: прозрачные пленки из толуольных растворов с одной $T_{ст}$, промежуточной между $T_{ст}$ I и II, но мутные пленки из растворов в трихлорэтилене и в хлороформе с температурами стеклования, соответствующими $T_{ст}$ гомополимеров, когда I был полимером, полученным блочной полимеризацией с $\bar{M}_n = 1,04 \cdot 10^5$ или продуктом PS-690 фирмы Dow Corning с $\bar{M}_n = 1,5 \cdot 10^5$, а II — полимер фирмы GAF, дважды переосажденный и высушенный, с $\bar{M}_n = 5,24 \cdot 10^5$ и структурой, близкой к атактической; пленки были получены испарением при 25°C растворов, нанесенных на Al и Hg, и затем высушены в вакууме при 110°C; $T_{ст}$ были определены методом ДСК [38]. Согласно данным фазово-контрастной микроскопии, НКТС находилась около 82°C, когда I имел $M = 2,0 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,06$, а II имел $\bar{M}_n = 5,5 \cdot 10^5$ [54]. Согласно данным исследования помутнения пленок, НКТС находилась около 120°C, когда I был продуктом SMD 3500 фирмы Union Carbide с $\bar{M}_n = 7,84 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w = 2,37 \cdot 10^5$, а II — глантрез MO93 фирмы GAF с $\bar{M}_n = 7,7 \cdot 10^3$ и $\bar{M}_w = 1,33 \cdot 10^4$ [74]. Пленки мутнели через несколько месяцев хранения при комнатной температуре при весовой доле II в смеси 0,7: пленки мутнели через 3 недели, становились прозрачными при нагревании в течение 40 ч при 47°C и мутными при нагревании при 150°C, данные метода импульсного ЯМР указывали при этом на разделение фаз, когда смесь содержала 0,75 вес. долей II; данные метода ЯМР указывали на следующее: разделение на фазы не происходило при соотношении I/II = 3/1, одно время T_1 , однако два T_1 выше 140°C; два T_2 для смеси состава 1/1 выше 25°C и два T_1 выше 140°C при соотношении I/II = 1/3, когда I — дайлин 8 (Sinclair-Koppers Co.) с $[\eta] = 0,94$ при 25°C в бензоле, а II — полимер фирмы Cellomer Associates, Inc. с $[\eta] = 0,51$ при 25°C;

анализ T_g указал на микрогетерогенность системы, т.е. на образование кластеров, выше 25°C [40]. Пленки, полученные из толуольных растворов, были прозрачными при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, но имели НКТС около 125°C ; при быстром охлаждении в жидком азоте смесей, распавшихся на фазы, метод ДСК регистрировал две $T_{ст}$, при обычном охлаждении смеси обнаруживали одну $T_{ст}$ [194]. Согласно данным исследования мутности пленок, полученных из толуольных растворов, НКТС изменялась от 98°C , когда I имел $M = 2 \cdot 10^5$, а II был полимером фирмы Cellomer Associates с $M_w = 5,15 \cdot 10^4$, до 210°C , когда I имел $M = 10^4$; НКТС также становилась меньше, когда I имел $M > 2 \cdot 10^5$; пленки, полученные испарением при комнатной температуре растворов в трихлорэтилене, при содержании в смеси I с $M = 2 \cdot 10^4$ 0,25–29 вес. долей были гетерогенными, но после отжига становились по свойствам аналогичными пленкам, полученным из толуольных растворов; на основании этого было постулировано существование ВКТС в этой смеси [41].

3.31. ПС (I) — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Совместимы (с большой долей неопределенности): смеси имели одну $T_{ст}$, которая, как и деформационная теплостойкость смесей, постепенно изменялась от $T_{ст}$ одного компонента до $T_{ст}$ другого компонента при изменении состава смеси, когда I — стайрон 666 или лустрекс НТ 88-I — ударопрочный полистирол, модифицированный вакуумом [195]. Определены как совместимые [196]. Одна $T_{ст}$, согласно данным диэлектрических и динамических механических исследований, а также данным ДСК, когда I — атактический полимер, не содержащий добавок, фирмы Monsanto с $M_n = 1,73 \cdot 10^5$, а II — полимер, не содержащий добавок, фирмы General Electric с $M_n = 5,8 \cdot 10^4$ [197]. Оптические прозрачные пленки; одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК, два перекрывающихся пика механических потерь, один из которых — расположенный при более низких температурах — соответствовал $T_{ст}$, определенной методом ДСК для смесей с соотношением I/II от 1/3 до 3/1 [43]. Результаты исследования диффузии, проницаемости и растворимости Ne , Ar и Kt в смесях состава от 1/3 до 3/1 не позволили сделать вывод о количестве фаз в них, когда I — стайрон 662 U с $M_w = 2,5 \cdot 10^5$ и $M_n = 1,0 \cdot 10^5$, а II — ПФО 531-801 фирмы General Electric с $M_w = 4,0 \cdot 10^4$ и $M_n = 2,0 \cdot 10^4$ [198]. Одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК и динамических механических исследований, когда I имел $M = 9,72 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 1,06$, а II был ПФО с $M_w = 3,72 \cdot 10^4$ и $M_n = 1,85 \cdot 10^4$ [35]. Одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК и термооптического анализа при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, за исключением смесей 1/1 и 3/7 [49], когда I и II были такими же, как в работе [35]. Согласно данным исследования вязкоупругих свойств смесей, содержащих от 0,049 до 0,604 вес. долей II, смеси обладали одной $T_{ст}$, когда I имел $M_w = 9,72 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 1,04$ или $M = 4,11 \cdot 10^5$, а II был ПФО с $M_w = 6,9 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 2,1$ [199]. Отмечено образование гомогенных смесей при любых соотношениях I и II [95]. Одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК, при соотношении I/II от 1/3 до 3/1, когда I был «монодисперсным» полимером, а II — ПФО [200]. Разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачных пленок, когда I — стайрон 690 фирмы Dow Chemical Co., а II — ПФО фирмы General Electric Co. [79].

3.32. ПС (I) — поли-2-метил-6-фенил-1,4-фениленоксид (II). Несовместимы: пленки молочного цвета, имевшие две $T_{ст}$, согласно данным ДСК и термооптического анализа, при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, когда I имел $M = 9,72 \cdot 10^4$, $M_w/M_n = 1,06$, а II имел $[\eta] = 0,88$ дл/г при 30°C в CHCl_3 [201].

3.33. ПС (I) — другие замещенные полифениленоксиды (II). Совместимы: смеси имели одну $T_{ст}$, когда I — стайрон 666, а II — поли-2,6-диэтил-1,4-фениленоксид, поли-2-метил-6-этил-1,4-фениленоксид, поли-2-метил-6-пропил-1,4-фени-

леноксид, поли-2,6-дипропил-1,4-фениленоксид и поли-2-этил-6-пропил-1,4-фениленоксид [195].

3.34. ПС (I) — полиоксикарбонилокси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен (II). Несовместимы, аналогично системе 3.7 с тем отличием, что II — лексан 101 фирмы General Electric Co. с приведенной вязкостью 0,855 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

3.35. ПС (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне, образование непрозрачных пленок, когда I — стайрон 690 фирмы Dow Chemical Co., а II — лексан 125 фирмы General Electric Co. или мерлон M-50 Mobay Chemical Co. [79].

3.36. ПС (I) — полиоксикарбонилокси-(2,6-диметил-1,4-фенилен)изопропилиден-(3,5-диметил-1,4-фенилен) (II). Совместимы: указано, что были «полностью совместимы» при комнатной температуре и имели одну $T_{ст}$, согласно данным динамических механических исследований, при смешении при 50°C , но две $T_{ст}$ после смешения при 300°C , когда I был таким же, как в системе 3.7, а II имел приведенную вязкость 0,62 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

3.37. ПС (I) — полиоксикарбонилокси-2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутилен (II). Несовместимы: аналогично системе 3.7 с тем отличием, что II имел приведенную вязкость 1,17 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

3.38. ПС (I) — полиэтилхлоридрин (II). Несовместимы: аналогично системе 3.35 с тем отличием, что II — хайдрин 100 фирмы B. F. Goodrich [79].

3.39. ПС (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе 3.35 с тем отличием, что II — полисульфон фирмы Union Carbide [79].

3.40. ПС (I) — сульфохлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II — хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

3.41. ПС (I) — полиуретан (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворах и в пленках, включая те случаи, когда II — полиэфироуретан [37, 39].

3.42. ПС (I) — полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II был полиэфирной смолой эстер резин 20 фирмы, Toyobo Co. [37].

3.43. ПС (I) — полидиметилсилоксан (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в этилацетате, когда I имел $M_n = 6,7 \cdot 10^5$, а II имел $M_w = 3,9 \cdot 10^5$ и $6,3 \cdot 10^5$; указано, что система имела ВКТС, когда I и II были приблизительно гексамерами [202].

3.44. ПС (I) — сополимер стирола и бутадиена (II). Совместимы при определенных условиях: несовместимы, когда II — буна S3 или буна S4 (с содержанием бутадиеновых звеньев 77,5–80%), а также буна SS (57,5–60% бутадиеновых звеньев) [177]. Два максимума механических потерь, когда II содержал 23% стирольных звеньев, а смесь содержала 5, 10 или 15% II, а также когда II содержал 30% стирольных звеньев, а смесь содержала 10% II [160]. Два пика механических потерь, пленки мутные [135]. Два пика механических потерь, когда I содержал 60% стирольных звеньев, а смесь содержала 10–60% II [203]. Несовместимы, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, когда I имел $M_w = 3,68 \cdot 10^5$, а II был полимером, полученным при 50°C и при конверсии 90% (с добавлением дивинилбензола, содержал 20, 30 и 60% стирольных звеньев) [204]. Двухфазная система, согласно данным дилатометрических и динамических механических исследований, когда I имел $M_w = 8,9 \cdot 10^4$, а II был стиролбутадиеновым каучуком фирмы Japan Synthetic Rubber Co., содержащим 24,5% стирольных звеньев [118]. Однородные смеси при содержании I ≥ 40 вес.% и использовании II, содержащего 35,7% стирольных звеньев [95]. Негомогенный раствор и мутная пленка, когда I был стайрон 666 фирмы Asahi Dow Co., а II — хайкар 2057

фирмы Nippon Rubber Co. [37]. Несовместимы при соотношении I/II = 4/1 и 1/1, но совместимы при I/II = 1/4, когда I был BW, а II — буна S3 (содержащий ~80% бутадиеновых звеньев) [16].

3.45. ПС(I) — сополимер стирола и этилакрилата (II). Совместимы при определенных условиях: разделение на фазы растворов в хлороформе при более высоких концентрациях полимеров в случае, когда I имел $M_v = 5,0 \cdot 10^5$, а II содержал 50% стирольных звеньев и имел $M_v \approx 10^6$, чем когда II был полиэтилакрилат с $M_v = 1,2 \cdot 10^6$, разделение на фазы не происходило при концентрации полимеров 3 г/дл и при соотношении I/II = 1/1 и 1/3 [185].

3.46. ПС(I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях: в процессе всей полимеризации 10%-ного раствора I в смеси стирола и акрилонитрила в соотношении 75/25 полимеризационная смесь была мутной [178]. Разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачной пленки, когда I — стайрон 690, а II — тайрил 767, оба фирмы Dow Chemical Co. [79].

3.47. ПС(I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Совместимы при некоторых условиях: аналогично системе 3.35 с тем отличием, что II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

3.48. ПС(I) — сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Совместимы при некоторых условиях: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II — стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

3.49. ПС(I) — сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Совместимы при определенных условиях: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

3.50. ПС(I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворах и в пленке для ряда смесей [16, 37, 79]. Две фазы, согласно данным дилатометрии и динамических механических исследований [118].

3.51. ПС(I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II — риурон QS-430 [37].

3.52. ПС(I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II был эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

3.53. ПС(I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II — эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

3.54. ПС(I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

3.55. ПС(I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: указано, что несовместимы [117]; две $T_{ст}$ согласно данным различных методов исследования [118, 125]; разделение на фазы в растворах и в пленках ряда смесей [16, 37, 79].

3.56. ПС(I) — сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

3.57. ПС(I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе 3.6 с тем отличием, что II — соалекс R-CH или R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

3.58. ПС(I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе 3.35 с тем отличием, что II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

3.59. ПС(I) — сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе 3.35 с тем отличием, что II — гайтрез AN-169 фирмы B. F. Goodrich [37].

3.60. ПС(I) — различные смолы (II). Вероятно совместимы: гомогенные растворы и прозрачные пленки, когда I — стайрон 666 фирмы Asahi Dow Co., а II — нефтеполимерная смола нитусеки неополимер 150 фирмы Nippon Petroleum Chemical Co., кумароновая смола фирмы Mitsubishi TG и инденовая смола VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

II. Два акриловых полимера

и.1. Полиметилакрилат (I) — полиэтилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы при различных соотношениях во многих растворителях [124, 168, 185].

и.2. Полиметилакрилат (I) — полибутилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы, когда структура бутильной группы в II точно не указана [185] и когда (II) является *n*-бутиловым эфиром [168].

и.3. Полиметилакрилат (I) — полиметилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы во многих растворителях при различных соотношениях [76, 77, 124, 168, 185]. Пленки большей частью мутноватые, а модуль потерь при сдвиге имеет два максимума или один, соответствующий I [34].

и.4. Полиметилакрилат (I) — полиэтилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в бензольном растворе при соотношении компонентов 1/1; компонент I с $M_w = 5,0 \cdot 10^5$ и $3,65 \cdot 10^5$, компонент II с $M_w = 1,25 \cdot 10^5$ и $1,9 \cdot 10^5$ [168].

и.5. Полиметилакрилат (I) — полибутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы при II с неутонченной структурой бутильной группы [76, 77] и в случае *n*-бутильной и *изо*-бутильной групп [168].

и.6. Полиметилакрилат (I) — полигексилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.4 с тем отличием, что II имел $M_w = 2,4 \cdot 10^5$ или $2,4 \cdot 10^5$ [168].

и.7. Полиэтилакрилат (I) — полизопропилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы при 25°С в растворе CHCl_3 , содержащем более 5 г полимеров с M_w равными $1,2 \cdot 10^6$ (I) и $1,3 \cdot 10^6$ (II) [185].

и.8. Полиэтилакрилат (I) — полибутилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы смесей, содержащих II с неутонченной структурой бутиловой группы [185] и с *n*-бутиловой группой [168].

и.9. Полиэтилакрилат (I) — полиметилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы при различных соотношениях во многих растворителях [16, 168, 185, 205] и в пленках [16, 34], два максимума механических потерь [34, 205]. Взаимопроникающие сетки образуются при набухании I в II и при последующей фотополимеризации, получающиеся продукты прозрачны и характеризуются наличием одного широкого пика на кривой температурной зависимости модуля механических потерь; прозрачные, однородные продукты были получены при смешении и нагревании I с $M_n = 6200$ и II с $M_n = 6400$; температура размягчения смесей находилась в соответствии с температурами релаксационного перехода во взаимопроникающих сетках [39]. (Примечание. Широкий пик на кривой температурной зависимости модуля потерь мог быть разделен на два пика; совместимость низкомолекулярных фракций следует ожидать для многих систем полимер — полимер.) Другие взаимопроникающие сетки с соотношением I/II от 1/3 до 3/1 были оптически прозрачны и обнаруживали один пик механических потерь [186].

и.10. Полиэтилакрилат (I) — полиэтилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы при различных соотношениях во многих растворителях [124, 168, 185].

ление на фазы в ряде растворов при некоторых соотношениях компонентов [168, 185].

и.11. Полиэтилакрилат (I)—поли-*n*-бутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворах при нескольких составах смесей [168, 185]. Пленки прозрачные, но имеют $T_{ст}$ компонента I, а иногда $T_{ст}$ II [34].

и.12. Полиэтилакрилат (I)—полиизобутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в бензольном растворе, когда I имел $M_w = 3,35 \cdot 10^5$ или $4,6 \cdot 10^5$, а II— $M_w = 1,27 \cdot 10^5$ или $1,9 \cdot 10^5$ [168].

и.13. Полиэтилакрилат (I)—полигексилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.12 с тем отличием, что II имел $M_w = 2,1 \cdot 10^5$ или $2,4 \cdot 10^5$ [168].

и.14. Полиэтилакрилат (I)—полиизоборнилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворе $CHCl_3$ при концентрации полимеров выше 5 г/дл, температуре 25°С и когда I имел $M_w = 1,2 \cdot 10^6$ [185].

и.15. Полиэтилакрилат (I)—сополимер этилакрилата и метилметакрилата (II). Совместимы при определенных условиях: разделение на фазы в $CHCl_3$ при соотношении I/II = 1/1 и концентрации полимеров 6,7 г/дл, но разделение на фазы не происходило при концентрации 4,0 г/дл при 25°С, когда I имел $M_w = 1,2 \cdot 10^6$, а II содержал 50% этилакрилатных групп и имел $M_w \approx 2 \cdot 10^6$; разделение на фазы происходило в этом случае при более высоких концентрациях, чем когда II был полиметилметакрилатом с $M_w = 8,48 \cdot 10^5$ [185].

и.16. Полиизопротилакрилат (I)—полибутилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в $CHCl_3$ при концентрации полимеров более 5 г/дл и температуре 25°С, когда I имел $M_w = 1,3 \cdot 10^6$ и II— $M_w = 1,5 \cdot 10^6$ [185].

и.17. Полиизопротилакрилат (I)—поли-*трет*-бутилакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.16, но II не охарактеризован.

и.18. Полиизопротилакрилат (I)—полиизопротилметакрилат (II). Совместимы: одна $T_{ст}$ при всех соотношениях I/II, согласно данным дилатометрии; совместимы при любых соотношениях в растворе в $CHCl_3$, пленки после испарения $CHCl_3$ прозрачные, если испарение проводили не слишком быстро [206].

и.19. Полибутилакрилат (I)—полиизобутилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в $CHCl_3$ при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°С, когда I имел $M_w = 1,5 \cdot 10^6$ [185].

и.20. Полибутилакрилат (I)—поли-*трет*-бутилакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.19 [185].

и.21. Полибутилакрилат (I)—полиметилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы при некоторых соотношениях в ряде растворителей: I был охарактеризован как полимер с *n*-бутильной группой [168, 185].

и.22. Поли-*n*-бутилакрилат (I)—полиэтилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в бензольном растворе, когда I имел $M_w = 3,65 \cdot 10^5$ или $5,3 \cdot 10^5$, а II— $M_w = 1,25 \cdot 10^5$ или $1,9 \cdot 10^5$ [168].

и.23. Полибутилакрилат (I)—полибутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов смесей нескольких составов в ряде растворителей. Некоторые из смесей были охарактеризованы как смеси *n*-бутилового эфира [76, 77, 168].

и.24. Полибутилакрилат (I)—полиизобутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов смесей нескольких составов в ряде растворителей. Одна из смесей была охарактеризована как смесь *n*-бутилового эфира [168, 185].

и.25. Поли-*n*-бутилакрилат (I)—полигексилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.22, но II имел $M_w = 2,1 \cdot 10^5$ или $2,4 \cdot 10^5$ [168].

и.26. Полибутилакрилат (I)—сополимер бутилакрилата и метилметакрилата (II). Совместимы при определенных условиях: разделение на фазы в растворе в $CHCl_3$ при концентрации полимеров выше 5 г/дл, температуре 25°С и при соотношении I/II = 1/1 и 1/3, I имел $M_w = 1,5 \cdot 10^6$, а II имел $M_w = 3 \cdot 10^6$ и содержал 50% бутилакрилатных звеньев; разделение на фазы происходило при более низких концентрациях, когда II—полиметилметакрилат с $M_w = 8,48 \cdot 10^5$ [185].

и.27. Полиизобутилакрилат (I)—поли-*трет*-бутилакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в $CHCl_3$ при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°С [185].

и.28. Полиакриловая кислота (I)—натриевая соль полиакриловой кислоты (II). Вероятно, совместимы: разделение на фазы не происходило в воде при 25°С, когда I имел $M_w = 1,6 \cdot 10^5$, а II был натриевой солью I [185].

и.29. Полиакриловая кислота (I)—полиметакриловая кислота (II). Почти совместимы: разделение на фазы в воде при 25°С при концентрации полимеров 20 г/дл, но разделение на фазы не происходило при концентрации 13 г/дл, когда I имел $M_w = 1,6 \cdot 10^5$, а II имел $M_w = 3,3 \cdot 10^4$ или $2,82 \cdot 10^4$; разделение на фазы не происходило при соотношении компонентов 1/1 в растворе в диметилформамиде при концентрации полимеров до 40 г/дл и в растворе в диметилсульфоксиде при концентрации полимеров 20 г/дл; разделение на фазы не происходило в водных растворах смесей натриевых солей I и II; разделение на фазы водного раствора I и натриевой соли II или водного раствора II и натриевой соли I при концентрации полимеров 20 г/дл, но разделение на фазы не происходило при концентрации 10 г/дл [185].

и.30. Полиакриловая кислота (I)—сополимер акриловой и метакриловой кислот (II). Несовместимы (вероятно совместимы при определенных условиях): разделение на фазы водного раствора при концентрации полимеров 20 г/дл при 25°С, когда I имел $M_w = 1,6 \cdot 10^5$, а II содержал 10% акриловой кислоты [185].

и.31. Изотактический полиметилметакрилат (I)—синдиотактический полиметилметакрилат (II). Совместимы (образование комплексов): образование комплексов с соотношением I/II = 1/1 и 1/2 [207]. Об образовании комплекса с соотношением I/II = 1/2 свидетельствовало наличие минимума характеристической вязкости [208]. Разделение на фазы не происходило ни в растворе $CHCl_3$, ни в смеси самих полимеров при любых соотношениях компонентов; пленки имели одну $T_{ст}$, согласно данным дилатометрии, когда I имел $M_w = 2,97 \cdot 10^4$, а II— $M_w = 9,52 \cdot 10^4$ [206]. Смесь состава 1/1, полученная из раствора, при дилатометрических исследованиях обнаруживала две $T_{ст}$, соответствующие $T_{ст}$ компонентов, когда I имел $M_w = 1,07 \cdot 10^6$, а II был обычным ПММА (содержащим, вероятно, 75% синдиотактических последовательностей звеньев) с $M_w = 1,96 \cdot 10^6$ [209].

и.32. Полиметилметакрилат (I)—полиэтилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов смесей нескольких составов в ряде растворителей [168, 185].

и.33. Полиметилметакрилат (I)—полипропилметакрилат (II). Несовместимы: установлена несовместимость при соотношении I/II от 1/9 до 9/1 в растворах и в пленках, когда I—пиакрил [16].

и.34. Полиметилметакрилат (I)—полибутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов смесей нескольких составов в ряде растворителей [16, 76, 77, 168]; две фазы видны на микрофотографиях, и обнаружено два максимума механических потерь [140]; II был охарактеризован в ряде случаев как *n*-бутиловый эфир [140, 168].

и.35. Полиметилметакрилат (I)—полиизобутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы смесей нескольких составов в ряде растворителей [168, 185].

и.36. Полиметилметакрилат (I) — полигексилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов смесей нескольких составов в ряде растворителей [16, 168] и в пленках [16].

и.37. Полиметилметакрилат (I) — полиоктилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.33 [16].

и.38. Полиметилметакрилат (I) — полибензилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворе в CHCl_3 при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°C, когда I имел $\bar{M}_v = 8,46 \cdot 10^5$, а II имел $[\eta] = 0,629$ в бензоле при 30°C [185].

и.39. Полиметилметакрилат (I) — полиизоборнилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.38, но II не был точно охарактеризован [185].

и.40. Полиметилметакрилат (I) — полиметакрилонитрил (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в ацетоне при концентрации полимеров 15% и 25°C, когда I имел $[\eta] = 0,28$ в ацетоне, а 0,1%-ный раствор в ацетоне имел $\eta_{уд} = 0,35$ или 0,34 [124].

и.41. Полиметилметакрилат (I) — сополимер этилакрилата и метилметакрилата (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: разделение на фазы смесей с весовым соотношением I/II = 1/1 и 1/3 в растворе CHCl_3 при 25°C и концентрации полимеров выше 5 г/дл, когда I имел $\bar{M}_v = 8,48 \cdot 10^5$, а II имел $\bar{M}_v \approx 2 \cdot 10^6$ и содержал 50% ММА-звеньев; разделение на фазы происходило также при более низких концентрациях, когда II был полиэтилакрилатом с $\bar{M}_v = 1,2 \cdot 10^6$ [185].

и.42. Полиметилметакрилат (I) — сополимер бутилакрилата и метилметакрилата (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: разделение на фазы смесей с весовым соотношением I/II = 1/1 и 1/3 в растворе в CHCl_3 при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°C, когда I имел $\bar{M}_v = 8,48 \cdot 10^5$, а II имел $\bar{M}_v \approx 3 \cdot 10^6$ и содержал 50% ММА-звеньев; разделение на фазы происходило также при более низких концентрациях, когда II был полибутилакрилатом с $\bar{M}_v = 1,5 \cdot 10^6$ [185].

и.43. Полиэтилметакрилат (I) — поли-*n*-бутилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в бензольном растворе при концентрации полимеров выше 15–20 г/мл, когда I имел $\bar{M}_w = 1,25 \cdot 10^5$ или $1,9 \cdot 10^5$, а II — $\bar{M}_w = 1,36 \cdot 10^5$ или $2,25 \cdot 10^5$ [168].

и.44. Полиэтилметакрилат (I) — полиизобутилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.43, но II имел $\bar{M}_w = 1,27 \cdot 10^5$ и $1,9 \cdot 10^5$ [168].

и.45. Полиэтилметакрилат (I) — полигексилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы бензольного раствора при концентрации полимеров выше 7–12 г/100 мл, когда I был тот же, что и в системе и.43, а II имел $\bar{M}_w = 2,1 \cdot 10^5$ или $2,4 \cdot 10^5$ [168].

и.46. Полипропилметакрилат (I) — полибутилметакрилат (II). Совместимы при определенных условиях: установлена совместимость в смесях с соотношением I/II от 1/9 до 9/1 в растворах различных растворителей (за исключением ацетона) и в пленках [16].

и.47. Полипропилметакрилат (I) — полигексилметакрилат (II). Совместимы при определенных условиях: аналогично системе и.46 [16].

и.48. Полипропилметакрилат (I) — полиоктилметакрилат (II). Несовместимы: установлена несовместимость в смесях с соотношением I/II от 1/9 до 9/1 в растворах и в пленках [16].

и.49. Поли-*n*-бутилметакрилат (I) — полиизобутилметакрилат (II). Почти совместимы: разделение на фазы в бензольных растворах при концентрации полимеров 80–85 г/100 мл, когда I имел $\bar{M}_w = 1,36 \cdot 10^5$ или $2,25 \cdot 10^5$ и II имел $\bar{M}_w = 1,27 \cdot 10^5$ или $1,9 \cdot 10^5$ [168].

и.50. Полибутилметакрилат (I) — полигексилметакрилат (II). Совместимы при некоторых условиях (вероятно, при соответствующей изомерной форме бутильной группы): установлено, что совместимы при соотношении I/II от 1/9 до 9/1 в растворах и пленках [16]. Разделение на фазы в бензольных растворах при концентрации полимера выше 18–27 г/100 мл, когда I — *n*-бутиловый эфир с $\bar{M}_w = 1,36 \cdot 10^5$ и $2,25 \cdot 10^5$ или изобутиловый эфир с $\bar{M}_w = 1,27 \cdot 10^5$ и $1,9 \cdot 10^5$, а II имел $\bar{M}_w = 2,1 \cdot 10^5$ и $2,4 \cdot 10^5$ [168].

и.51. Полибутилметакрилат (I) — полигексилметакрилат (II). Несовместимы: аналогично системе и.48 [16].

и.52. Полигексилметакрилат (I) — полиоктилметакрилат (II). Совместимы: аналогично системе и.46 [16].

и.53. Полибензилметакрилат (I) — полиизоборнилметакрилат (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворе в CHCl_3 при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°C, когда I имел $[\eta] = 0,629$ в бензоле при 30°C [185].

и.54. Полиметакриловая кислота (I) — натриевая соль полиметакриловой кислоты (II). Совместимы: разделение на фазы не происходило в водных растворах при 25°C, когда I имел $\bar{M}_v = 3,3 \cdot 10^4$, а II был натриевой солью I [185].

и.55. Полиметакриловая кислота (I) — сополимер метакриловой и акриловой кислот (II). Совместимы (по крайней мере при определенных условиях): разделение на фазы не происходило в водных растворах при концентрации полимеров 20 г/дл при 25°C, когда I имел $\bar{M}_v = 2,82 \cdot 10^4$, а II содержал 90% метакриловых звеньев [185].

К. Акриловые полимеры и другие полимеры

к.1. Полиметилакрилат (I) — полипропилен (II). Неопределенно: образовывались мутные пленки при соотношении 1/1, но при добавлении кремнезема пленки получались прозрачными [109].

к.2. Полиметилакрилат (I) — поли-*трет*-бутилвиниловый эфир (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворах в CHCl_3 при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°C, когда $\bar{M}_v = 6,0 \cdot 10^5$ и II имел $[\eta] = 0,551$ в бензоле при 30°C [185].

к.3. Полиметилакрилат (I) — хлорированный полиизопрен (II). Несовместимы: были несовместимы, когда II — хлорированный натуральный каучук [83].

к.4. Полиэтилакрилат (I) — хлорированный полиизопрен (II). Неопределенно: установлено, что совместимы, когда II — хлорированный натуральный каучук [83]; установлено, что несовместимы при соотношении I/II от 1/9 до 9/1 в растворах и пленках, когда I — акрилит L, а II — хлорированный каучук [16].

к.5. Полиэтилакрилат (I) — хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: растворы и пленки были гомогенны и прозрачны, если растворителем служил этилацетат, но происходило разделение на фазы при использовании в качестве растворителя CHCl_3 , когда I был продукт L370 фирмы Schkoraui и II — экалит РС, содержащий 61,6% Cl [36]. Установлена несовместимость при соотношениях I/II от 1/4 до 9/1 и совместимость при соотношении 1/9 в растворах и в пленках, когда I — акрилит L [16].

к.6. Полиэтилакрилат (I) — хлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: установлены несовместимость в растворах и в пленках при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, когда I был акрилит L, а II содержал 30% Cl [16].

к.7. Полиэтилакрилат (I) — хлорсульфированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе к.6 с тем отличием, что II содержал 29,5% Cl и 1,6% S [16].

к.8. Полиэтилакрилат (I) — сополимер этилакрилата и стирола (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: разделение на фазы в растворах в CHCl_3 при концентрации полимеров выше 5 г/дл, при 25°C и при соотношении I/II = 1/1 и 1/3, но разделения на фазы не происходило при концентрации 3 г/дл, когда I имел $\bar{M}_n = 1,2 \cdot 10^6$ и II содержал 50% этилакрилатных звеньев ($\bar{M}_n \approx 10^6$); разделение на фазы происходило при более низких концентрациях, если II был полистирол с $\bar{M}_n = 5,0 \cdot 10^5$ [185].

к.9. Полиэтилакрилат (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Почти совместимы (по-видимому): установлено, что совместимы в растворах и пленках при соотношении I/II, равном 1/9, 4/1 и 9/1, несовместимы при соотношении 1/1; образуют мутные пленки при соотношении 4/1; если I — акрилат L, а II — виналит MPS [16].

к.10. Полиэтилакрилат (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: обнаружено три максимума механических потерь и установлена доменная структура при помощи электронной микроскопии для взаимопроницающих сеток, когда I содержал 1% бутадиеновых звеньев, а весовое соотношение стирольных и метилметакрилатных звеньев в II составляло 2/1 и 1/3 [186].

к.11. Поли-*n*-бутилакрилат (I) — хлорированный полиизопрен (II). Совместимы: установлено, что совместимы, когда II — хлорированный натуральный каучук [83].

к.12. Полиакриловая кислота (I) — поливиниловый спирт (II). Несовместимы: разделение на фазы, когда I имел $\bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^5$ [185].

к.13. Полиакриловая кислота (I) — полиэтиленоксид (II). Совместимы при определенных условиях (образование комплекса): комплекс состава 1/1 выпадал в осадок при pH ниже 3,8 и выше 12, но был растворим при промежуточных значениях pH, когда I был как промышленным полимером, так и полученным в лаборатории, а II — карбовакс 6000 с $\bar{M} = 5500$ или другие полимеры вплоть до полиокса с $\bar{M} = 10^6$ [210]. Осаждался водой, но образовывал прозрачную пленку с одной $T_{ст}$, если смесь содержала $\geq 50\%$ I. Когда смесь содержала 25% I, кристаллы II сосуществовали с аморфной фазой [211].

к.14. Полиакриловая кислота (I) — поливинилпирролидон (II). Неопределенно (возможно образование комплекса): осаждалась из водных растворов, когда 2%-ный раствор I смешивали с 1%-, 1,5%- или 2%-ным раствором II [212].

к.15. Натриевая соль полиакриловой кислоты (I) — поли-4-винил-N-*n*-бутилпиридонийбромид (II). Неопределенно (образование комплекса): осаждение наблюдали методом светорассеяния в растворах концентрации 10^{-8} моль/л в полиэлектролите [213].

к.16. Полиметилметакрилат (I) — полиизобутилен (II). Несовместимы: несовместимы в растворах и пленках при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, когда I — пиакирил G, а II — оппанол В-100 [16].

к.17. Полиметилметакрилат (I) — полихлоропрен (II). Несовместимы: аналогично системе к. 16 с тем отличием, что II — неопрен АС [16].

к.18. Полиметилметакрилат (I) — хлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: несовместимы в растворах и пленках при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, когда I был пиакирил G, а II содержал 30% Cl [16].

к.19. Полиметилметакрилат (I) — сульфохлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: растворы неоднородны, а пленки мутные, когда I был полимером фирмы Mitsubishi Rayon Co., а II — хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

к.20. Полиметилметакрилат (I) — хлорированный полиизопрен (II). Несовместимы: аналогично системе к.18 с тем отличием, что II был хлорированным натуральным каучуком [16]. Отмечена частичная совместимость, когда II был хлорированным натуральным каучуком [83].

к.21. Полиметилметакрилат (I) — хлорированный поливинилхлорид (II). Вероятно совместимы или совместимы при определенных условиях: растворы и пленки были гомогенны и прозрачны, если растворителями служили этилацетат, ацетон, диметилформамид, бромбензол, бензилацетат и тетралин, но происходило разделение на фазы при использовании в качестве растворителя хлороформа, этилхлорацетата и толуола; пленки, полученные из раствора в этилацетате при соотношении I/II = 2/1 имели две $T_{ст}$. Несовместимы в растворах и пленках при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, когда I — пиакирил G, а II — винофлекс РС [16].

к.22. Полиметилметакрилат (I) — поливинилиденхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II был продуктом EX5701 фирмы Asahi Dow Co. [37].

к.23. Полиметилметакрилат (I) — поливинилиденфторид (II). Совместимы при определенных условиях: при смешении расплавов были получены прозрачные смеси с одной $T_{ст}$, но II кристаллизовался, если весовое соотношение II/I превышало 1/1 [214]. При весовом содержании II $\leq 50\%$ наблюдали одну $T_{ст}$ при помощи метода ДТА и динамического механического метода; кристаллизация происходила при весовом содержании II $\geq 60\%$, и аморфные области таких смесей имели одну $T_{ст}$, когда I был плексиглас V (811)-100 фирмы Rohm and Haas, а II — кинар 301 фирмы Pennwalt [216].

к.24. Полиметилметакрилат (I) — поли-2-винилпиридин (II). Несовместимы: осаждались из раствора в CH_2Cl_2 , когда I — люцит 140 фирмы du Pont с приведенной вязкостью 0,415 дл/г при концентрации раствора в CH_2Cl_2 0,2 г/дл [177].

к.25. Полиметилметакрилат (I) — поли- α -метилстирол (II). Совместимы: прозрачные пленки для смеси состава 1/1, когда I имел $\bar{M}_w = 1,6 \cdot 10^6$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n \approx 2$) и II имел $\bar{M}_w = 5,4 \cdot 10^5$ ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1,06$) [217].

к.26. Полиметилметакрилат (I) — полихлорстирол (II). Несовместимы: аналогично системе к.24 с тем отличием, что II был смесью изомеров и имел приведенную вязкость 0,639 дл/г в растворе в CH_2Cl_2 концентрации 0,2 г/дл [177].

к.27. Полиметилметакрилат (I) — полидихлорстирол (II). Несовместимы: аналогично системе к.24 с тем отличием, что II был смесью изомеров и имел приведенную вязкость 0,647 дл/г в растворе в CH_2Cl_2 концентрации 0,2 г/дл [177].

к.28. Полиметилметакрилат (I) — поливинилпирролидон (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II — продукт К-30 фирмы General Aniline and Film [37].

к.29. Полиметилметакрилат (I) — поливинилацетат (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора в ацетоне при концентрации полимеров 8,2% при 16–18°C, когда I имел $\bar{M}_n > 2 \cdot 10^6$, $[\eta] = 3,65$ в ацетоне, а II имел $\bar{M}_n = 3,8 \cdot 10^4$, $[\eta] = 0,75$ в ацетоне [78].

к.30. Полиметилметакрилат (I) — поливинилбутираль (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II — полимер ВМ-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

к.31. Полиметилметакрилат (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: разделение на фазы смеси состава 1/1 в циклогексановом растворе, пленки были непрозрачными, когда I — люцит 147 или 148 фирмы du Pont, а II — лексан 125 фирмы General Electric Co. или мерлон М-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

к.32. Полиметилметакрилат (I) — полиоксикарбонилокси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен (II). Несовместимы: аналогично системе к.24 с тем отличием, что II — лексан 101 фирмы du Pont с приведенной вязкостью 0,855 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

к.33. Полиметилметакрилат (I) — полиоксикарбонил-оксип-2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутен (II). Несовместимы: аналогично системе к.24 с тем отличием, что II имел приведенную вязкость 1,17 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

к.34. Полиметилметакрилат (I) — полиэпихлоргидрин (II). Несовместимы: аналогично системе к.31 с тем отличием, что II — хайдрин 100 фирмы B. F. Goodrich [79].

к.35. Полиметилметакрилат (I) — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Несовместимы: аналогично системе к.31 с тем отличием, что II был ПФО фирмы General Electric Co. [79].

к.36. Полиметилметакрилат (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе к.31 с тем отличием, что II — полисульфон фирмы Union Carbide [79].

к.37. Полиметилметакрилат (I) — полиуретан (II). Несовместимы: разделение на фазы ряда растворов и в пленках смесей различного состава, содержащих полиэфир и полиэфируретаны [37, 39].

к.38. Полиметилметакрилат (I) — полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II был полиэфирной смолой эстер резин 20 фирмы Toyobo Co. [37].

к.39. Полиметилметакрилат (I) — сополимер метилметакрилата и стирола (II). Вероятно, должны быть совместимы: разделение на фазы не происходило в циклогексановых растворах при составе смеси 1/1, пленки были прозрачны, когда I — люцит 147 или 148 фирмы du Pont, а II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

к.40. Полиметилметакрилат (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II — соалекс R-CH или R-FH фирмы Nippon Goshai Co. [37].

к.41. Полиметилметакрилат (I) — сополимер бутадиена и стирола (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II — хайкар 2057 фирмы Nippon Rubber Co. [37]. Было обнаружено две $T_{\text{ст}}$ при dilatометрических и динамических механических исследованиях, когда I был полимером фирмы Mitsubishi Rayon Co., а II — SBR, содержащий 24,5% стирольных звеньев (Japanese Synthetic Rubber Co.).

к.42. Полиметилметакрилат (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: разделение на фазы при различных соотношениях во многих растворителях [16, 37, 79].

к.43. Полиметилметакрилат (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Совместимы при определенных условиях: аналогично системе к.31 с тем отличием, что II — полимер джеон 440 × 24 фирмы B. F. Goodrich [79]. Растворы и пленки были гомогенны и прозрачны при использовании в качестве растворителя этилацетата, но происходило разделение на фазы при использовании CHCl_3 , когда I — пиакрил G, а II — MPS-SP фирмы Schkopau [36]. Негомогенные растворы и мутные пленки, если I — полимер фирмы Mitsubishi Rayon Co., а II — эсулекс C или CL фирмы Shekisu Chemical Co.; гомогенные растворы и прозрачные пленки, если I — эсулекс CH-1 или денка винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co. [37]. Совместимы при соотношении I/II от 1/9 до 9/1 в растворах и пленках, когда I — пиакрил G, а II — виналит MPS [16].

к.44. Полиметилметакрилат (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II — райу-рон QS-430 [37].

к.45. Полиметилметакрилат (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата

и винилового спирта (II). Вероятно совместимы: однородные растворы и прозрачные пленки, когда I был полимером фирмы Mitsubishi Rayon Co., а II — эсулекс A фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

к.46. Полиметилметакрилат (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II — эсулекс M фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

к.47. Полиметилметакрилат (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

к.48. Полиметилметакрилат (I) — сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Вероятно совместимы: аналогично системе к.45 с тем отличием, что II был полимер S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

к.49. Полиметилметакрилат (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях: разделение на фазы смеси состава 1/1 в циклогексановом растворе и образование непрозрачных пленок, когда I — люцит 147 или 148 фирмы du Pont, а II — тайрил 767 фирмы du Pont [79]. Однородные пленки, в которых не происходило разделения на фазы в течение года, при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда I был элвацит 2009 фирмы du Pont, а II — продукт RMD 4500 фирмы Union Carbide [218]. Две $T_{\text{ст}}$, мутные образцы, наличие фазовых доменов размером около 1 мкм на электронных микрофотографиях для смеси состава 1/1, когда весовое содержание акрилонитрильных звеньев в II было 6,5 и 8%, I был дегалан P8 (LP51/03) с $M_n = 1,1 \cdot 10^5$ – $1,2 \cdot 10^5$ и содержанием мономера 0,5–1,1%, а II были полимеры, полученные при низкой конверсии, с $M_n = 1,5 \cdot 10^5$ – $2,5 \cdot 10^5$ и содержанием мономера 0,2%; одна $T_{\text{ст}}$, прозрачные пленки, отсутствие разделения на фазы, согласно данным электронной микроскопии, при весовом содержании акрилонитрильных звеньев в II 9–27%; одна $T_{\text{ст}}$ при содержании акрилонитрильных звеньев в II более 28% [219]. НКТС, находящаяся около 150°C, когда I — люцит 140 фирмы du Pont с $M_n = 4,56 \cdot 10^4$, $M_w = 9,2 \cdot 10^4$, а II — RMD-4511 фирмы Union Carbide, содержащий 28% акрилонитрильных звеньев, $M_n = 8,86 \cdot 10^4$, $M_w = 2,23 \cdot 10^5$ [220]. Несмешиваемость компонентов при содержании акрилонитрильных звеньев в II более 29% и менее 9%, но совместимость при промежуточных составах сополимера [221]. Растворимость в CH_2Cl_2 , когда II содержал 12,7 и 18% акрилонитрильных звеньев, но осаждение, когда II содержал 6,8 или 20,6–42% акрилонитрильных звеньев, а I был таким же, как и в системе к.24 [177].

к.50. Полиметилметакрилат (I) — сополимер стирола и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: гомогенные растворы и прозрачные пленки, но две $T_{\text{ст}}$, когда I был полимером фирмы Mitsubishi Rayon Co., а II — стайрит CM-2 фирмы Daidou Kogyo; но негомогенные растворы и мутная пленка, когда II — стайрит CM-3 [37].

к.51. Полиметилметакрилат (I) — сополимер стирола и эфира малеинового ангидрида (II). Совместимы: аналогично системе к.45 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo [37].

к.52. Полиметилметакрилат (I) — сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Совместимы при определенных условиях: не происходило разделения на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне, а пленка была прозрачной, когда I — люцит 147 или 148 фирмы du Pont, а II — гантрес AN-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

к.53. Полиметилметакрилат (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: разделения на фазы не происходило в растворе смеси со-

става 1/1 в циклогексаноне, но пленка была непрозрачной, когда I — люцит 147 или 148 фирмы du Pont f II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

к.54. Полиметилметакрилат (I) — инденовая смола (II). Совместимы: аналогично системе к.45 с тем отличием, что II — VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

к.55. Полиметилметакрилат (I) — другие смолы (II). Несовместимы: аналогично системе к.19 с тем отличием, что II был нефтеполимерной смолой нитесу-секи неополимер 150 фирмы Nippon Petroleum Co. или кумароновой смолой фирмы Mitsubishi TG [37].

к.56. Полиметилметакрилат (I) — хлорированный полиизопрен (II). Совместимы: совместимы, когда II был хлорированным натуральным каучуком [83].

к.57. Полиэтилметакрилат (I) — поливинилиденфторид (II). Совместимы при определенных условиях: прозрачные смеси с одной $T_{ст}$ при смешении через расплав, но II кристаллизовался, когда весовое соотношение II/I превышало 1/2 [24]. Смеси прозрачные при содержании II $\leq 30\%$, но мутноватые при содержании II $\geq 40\%$ вследствие кристаллизации II; одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК и динамических механических исследований, при содержании II 10–80% плюс плавление при содержании II $\geq 40\%$, когда I имел $\bar{M}_v = 7,60 \cdot 10^5$, а II — кинар 301 фирмы Pennwalt [222]. Аморфная система при содержании II до 50%, прозрачные пленки и одна $T_{ст}$ согласно данным ДТА и дилатометрии, при содержании II 10–40%, когда II — кинар 401 фирмы Pennwalt [216].

к.58. Поли-*n*-бутилметакрилат (I) — хлорированный полиизопрен (II). Совместимы: совместимы, когда II — хлорированный натуральный каучук.

к.59. Полиметакриловая кислота (I) — поливиниловый спирт (II). Почти совместимы (образование комплекса): образование геля при весовом соотношении I/II, равном 9/1, 7/3 и 5/5 при комнатной температуре; гель не образовывался около 0°C; гель образовывался при меньших соотношениях I/II при 80°C, но растворялся при комнатной температуре; гели растворялись в щелочных водных растворах, а также в ацетоне и диоксане [223]. Выпадал гелеобразный осадок в водных растворах с концентрацией полимеров 7% при комнатной температуре, когда I имел $M = 87\,000$; а II — 84 000; полностью совместимы ниже –2°C [224]. Гели образовывались в растворах, но они имели фибриллярную структуру, ИК-спектры указывали на образование водородных связей, когда I имел $M = 87\,000$, а II — 83 000 [225]. Разделение на фазы, когда I имел $\bar{M}_v = 3,3 \cdot 10^4$ [185].

к.60. Полиметакриловая кислота (I) — полиэтиленоксид (II). Неопределенно (образование комплекса): ассоциаты имели, по-видимому, состав I/II = 1/3, когда II изменялся от карбовакса 6000 с $M = 5500$ до полиокса с $M = 10^6$ [210].

Л. Другие гомополимеры

л.1. Полипропилен (I) — полигексан-1 (II). Несовместимы: два пика механических потерь для аморфных областей, когда II имел $\bar{M}_n = 1,6 \cdot 10^5$; при содержании II 20–50% образцы частично кристаллические [226].

л.2. Полиизобутилен (I) — полихлоропрен (II). Несовместимы: несовместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I — опил-нол В-100, а II — неопрен АС [16].

л.3. Полиизобутилен (I) — хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогичны системе к.2 с тем отличием, что II — винофлекс РС [16].

л.4. Полиизобутилен (I) — полидиметилсилоксан (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворах [156, 202] и в отсутствие растворителей даже в тех случаях, когда I и II — олигомеры [227].

л.5. Полиизобутилен (I) — смолы на основе ацетилен (II). Совместимы или неопределенно: 50%-ный раствор смеси с объемным соотношением 1/1 в ксилоле темный, но прозрачный; смеси самих компонентов прозрачные [228].

л.6. Полихлоропрен (I) — хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы: аналогично системе л.2 с тем отличием, что I — неопрен АС, а II — винофлекс РС [16].

л.7. Полихлоропрен (I) — поли-1,2,2-трихлорбутадиен-1,3 (II). Неопределенно: авторы работы [229] обнаружили один пик диэлектрических потерь при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, который, по мнению Краузе, является двойным; согласно [229] компоненты совместимы в некоторых соотношениях.

л.8. Хлорированный полиизопрен (I) — поли-1,2,2-трихлорбутадиен-1,3 (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворе в CCl_4 , когда I содержал 96% 1,4-цис-звеньев, а II был получен эмульсионной полимеризацией [230]. Два пика диэлектрических потерь, соответствующих исходным компонентам при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда I имел $M = 8,0 \cdot 10^4$, а II — $2,5 \cdot 10^5$; авторы обнаружили совместимость при содержании I $> 40\%$ [229].

л.9. Хлорированный полиизопрен (I) — хлорированный поливинилхлорид (II). Несовместимы или неопределенно: совместимы при соотношении I/II от 1/9 до 1/4 и несовместимы при соотношении I/II, равном от 1/1 до 9/1, в растворах и пленках [16].

л.10. Хлорированный полиизопрен (I) — хлорированный полиэтилен (II). Почти совместимы: совместимы в растворах и пленках при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, за исключением соотношения 1/1, когда I содержал 30% Cl [16].

л.11. Хлорированный полиизопрен (I) — сульфохлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: несовместимы в растворах и пленках при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, когда II содержал 29,5% Cl и 1,6% S [16].

л.12. Хлорированный поливинилхлорид (I) — хлорированный полиэтилен (II). Почти совместимы: совместимы в растворах и пленках при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, за исключением соотношения 1/1, когда образовывались мутные пленки [16].

л.13. Хлорированный поливинилхлорид (I) — сульфохлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: несовместимы в растворах и пленках при соотношении I/II от 1/4 до 9/1, но совместимы при соотношении 1/9, когда I имел 29,5% Cl и 1,6% S [16].

л.14. Поливинилиденхлорид (I) — поливинилбутираль (II). Несовместимы: неомогенные растворы и мутные пленки, когда I был продуктом EX-5701 фирмы Asahi Dow Co., а II — BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

л.15. Поливинилиденхлорид (I) — сульфохлорированный полиэтилен (II). Несовместимы: аналогично системе л.14 с тем отличием, что II — хайперон 30 фирмы Showa Neoprene [37].

л.16. Поливинилиденхлорид (I) — полиуретан (II). Совместимы: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был EX 5701 фирмы Asahi Dow Co., а II — продукт 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co. или пеллет 22S фирмы Nodogaya Co. [37].

л.17. Поливинилиденхлорид (I) — полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе л.14 с тем отличием, что (II) был полиэфирной смолой эстер резин 20 фирмы Toyobo Co. [37].

л.18. Поливинилиденхлорид (I) — инденовая смола (II). Несовместимы: ана-

логично системе к.16 с тем отличием, что II—смола VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

л.19. Поливинилиденхлорид (I)—различные смолы (II). Несовместимы: аналогично системе л.14 с тем отличием, что II был нефтеполимерной смолой нитусеки неополимер 150 фирмы Nippon Petroleum Chemical Co. или кумароновой смолой фирмы Mitsubishi TG [37].

л.20. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—полиуретан (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—хайперон 30 фирмы Showa Neoprene, а II—полимер 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co. или pellets 22S фирмы Hodogaya [37].

л.21. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе л.20 с тем отличием, что II—эстер резин 20 фирмы Toyobo Co. [37].

л.22. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—нефтеполимерные смолы (II). Несовместимы: аналогично системе л.20 с тем отличием, что II—нитусеки неополимер 150 фирмы Nippon Petroleum Chemical Co. [37].

л.23. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—поливинилбутираль (II). Несовместимы: аналогично системе л.20 с тем отличием, что II был полимером BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

л.24. Поливинилфторид (I)—поливинилиденфторид (II). Несовместимы: две или три $T_{ст}$, согласно данным динамических механических исследований, при содержании II 25, 50 и 75% [231].

л.25. Поли-2-винилпиридин (I)—полихлорстирол (II). Несовместимы: осаждались из раствора в CH_2Cl_2 , когда I имел приведенную вязкость 1,095 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 , а II являлся смесью изомеров и имел приведенную вязкость 0,639 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

л.26. Поли-2-винилпиридин (I)—полидихлорстирол (II). Несовместимы: аналогично системе л.25 с тем отличием, что II представлял собой смесь изомеров и имел приведенную вязкость 0,647 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

л.27. Поли-2-винилпиридин (I)—полиоксикарбонилокси-1,4-фениленизопропилен-1,4-фенилен (II). Несовместимы: аналогично системе л.25 с тем отличием, что II—лексан 101 фирмы General Electric Co. с приведенной вязкостью 0,855 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

л.28. Поли-2-винилпиридин (I)—полиоксикарбонилокси-2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутилен (II). Несовместимы: аналогично системе к.25 с тем отличием, что II имел приведенную вязкость 1,17 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

л.29. Поливинилпирролидон (I)—поливинилбутираль (II). Совместимы: неомогенные растворы и прозрачные пленки, когда I был продуктом K-30 фирмы General Aniline and Film, а II был BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

л.30. Поливинилбутираль (I)—полиуретан (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I был BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co., а II—продукт 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co., или pellets 22S фирмы Hodogaya Co. [37].

л.31. Поливинилбутираль (I)—полиэфир (II). Несовместимы: аналогично системе л.30 с тем отличием, что II—эстер резин 20 фирмы Toyobo Co. [37].

л.32. Поливинилбутираль (I)—другие смолы (II). Несовместимы: аналогично системе л.30 с тем отличием, что II был нефтеполимерной смолой нитусеки неополимер 150 фирмы Nippon Petroleum Chemical Co., или кумароновой смолой фирмы Mitsubishi TG, или инденовой смолой VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

л.33. Поливинилбифенил (I)—полиэтиленоксид (II). Несовместимы: смесь состава I/II имела две $T_{ст}$, когда I имел $\bar{M}_w = 6,8 \cdot 10^4$, а II был кристаллическим [232].

л.34. Поливинилнафталин (I)—полиэтиленоксид (II). Совместимы при определенных условиях: смеси, содержащие 25, 40 и 50% I, имели две $T_{ст}$, когда I имел $\bar{M}_w \approx 9,5 \cdot 10^5$ или $\bar{M}_w = 4 \cdot 10^5$ [232]. Аморфные области содержали 46% II; при содержании II в смеси 50 и 75% он кристаллизовался, когда II—полигликоль E-4000 фирмы Dow Chemical Co. или WSR-35 фирмы Union Carbide, а I имел $\bar{M} = 5,1 \cdot 10^5$ или $7,2 \cdot 10^5$; смеси, содержащие 25% II, были аморфны; возможно образование комплекса состава I/II = 1/3 в расчете на повторяющиеся звенья [193, 233].

л.35. Поли- α -метилстирол (I)—поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Совместимы: обнаружена одна $T_{ст}$, а деформационная теплостойкость смесей при изменении состава изменялась непрерывно от величины теплостойкости I до величины теплостойкости II [195]. Одна $T_{ст}$, согласно данным динамических механических исследований, когда II был ПФО фирмы General Electric, а II имел $\bar{M} = 3,1 \cdot 10^5$ [182].

л.36. Поли- o -метилстирол (I)—поли- m -метилстирол (II). Несовместимы: разделение на фазы смеси состава 1/1 по весу в растворе в $CHCl_3$ при концентрации полимеров 20 г/дл при 25°C, когда I имел $\eta_{уд} = 0,15$ при концентрации 0,1% в бензоле, а II имел $\eta_{уд} = 0,27$ при концентрации 0,1% в бензоле [24].

л.37. Поли- o -метилстирол (I)—поли- n -метилстирол (II). Несовместимы: аналогично системе л.36 с тем отличием, что II имел $\eta_{уд} = 0,27$ при концентрации 0,1% в бензоле [124].

л.38. Поли- m -метилстирол (I)—поли- n -метилстирол (II). Почти совместимы: при весовом соотношении 1/1 не происходило разделения на фазы растворов в $CHCl_3$ любых концентраций при 25°C, когда I имел $\eta_{уд} = 0,27$ при концентрации 0,1% в бензоле, а II— $\eta_{уд} = 0,17$ при концентрации 0,1% в бензоле [124]. Разделение на фазы растворов в $CHCl_3$ при весовом соотношении 1/1 происходило при концентрации полимеров 0,4 г/мл, когда I имел $[\eta] = 1,2$ в $CHCl_3$, а II— $[\eta] = 1,9$ в $CHCl_3$ [184].

л.39. Поли- n -метилстирол (I)—поли- n -хлорстирол (II). Несовместимы: разделение на фазы бензольного раствора при некоторых соотношениях I и II [124, 184].

л.40. Поли- n -хлорстирол (I)—поли- n -метоксистириол (II). Несовместимы: разделение на фазы при объемном соотношении 1/1 бензольного раствора с концентрацией полимеров 2,8 об.%, когда I имел $[\eta] = 0,4$ в бензоле, а II имел $[\eta] = 0,2$ в бензоле [184].

л.41. Поли- n -хлорстирол (I)—поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Несовместимы: мутные смеси с двумя $T_{ст}$, согласно данным различных методов исследования [35, 234].

л.42. Полихлорстирол (I)—полидихлорстирол (II). Несовместимы: соосаждались из CH_2Cl_2 , когда I был смесью изомеров и имел приведенную вязкость 0,639 дл/г при концентрации 0,2 г/дл [177].

л.43. Полихлорстирол (I)—полиоксикарбонилокси-1,4-фениленизопропилен-1,4-фенилен (II). Несовместимы: аналогично системе л.42 с тем отличием, что II был поликарбонатом лексан 101 фирмы General Electric с приведенной вязкостью 0,855 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

л.44. Полихлорстирол (I)—полиоксикарбонилокси-2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутилен (II). Несовместимы: аналогично системе л.42 с тем отличием, что II имел приведенную вязкость 1,17 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

л.45. Полидихлорстирол (I) — полиоксикарбонилокси-1,4-изопропилиден-1,4-фенилен (II). Несовместимы: аналогично системе л.43 с тем отличием, что I был таким же, как II в системе л.42 [177].

л.46. Полидихлорстирол (I) — полиоксикарбонилокси-2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутилен (II). Несовместимы: аналогично системе л.44 с тем отличием, что I был таким же, как II в системе л.42 [177].

л.47. Полиакрилонитрил (I) — частично гидролизированный полиакрилонитрил (II). Неопределенно (зависит от состава гидролизованного продукта): совместимы в растворах; образовывали, по-видимому, гомогенные волокна, хотя I и II кристаллизовались раздельно, когда II содержал 21,9% N в виде амидных и имидных групп; недостаточно хорошая смешиваемость растворов, когда II содержал кислотные группы [235].

л.48. Полиэпихлоргидрин (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: при соотношении 1/1 разделение на фазы циклогексанового раствора и образование непрозрачных пленок, когда I — хайдрин 100 фирмы B. F. Goodrich, а II — лексан 125 фирмы General Electric или мерлон M-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

л.49. Полиэпихлоргидрин (I) — поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (II). Несовместимы: аналогично системе л.48 с тем отличием, что II был ПФО фирмы General Electric Co. [79].

л.50. Полиэпихлоргидрин (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе л.48 с тем отличием, что II был из фирмы Union Carbide [79].

л.51. Полиэпихлоргидрин (I) — полиуретан (II). Несовместимы: аналогично системе л.48 с тем отличием, что II был полиэфируретаном эстан 5707-F1 или эстан 5740-X140 фирмы B. F. Goodrich [79].

л.52. Полиэпихлоргидрин (I) — полипропиленгликоль (II). Совместимы: полностью совместимы, когда II был PPG 2025 фирмы Union Carbide, а I — продукт 1500 фирмы Shell Chemical Co., а также когда II — PPG 4000 фирмы Dow Chemical Co., а I — продукт 2000 фирмы Shell Chemical Co. [236].

л.53. Полиэтиленгликоль (I) — полипропиленгликоль (II). Совместимы: полностью совместимы, когда I был PEG 300, а II — PPG 425 с $\bar{X}_n \approx 7$, оба продукта фирмы Union Carbide [236].

л.54. Полиэтиленоксид (I) — полипропиленоксид (II). Совместимы при определенных условиях: несовместимы при соотношении I/II = 1/1 и 9/1 по объему, когда I имел $M = 4000$, промышленный образец, а II имел $M = 2000$; несовместимы при соотношении I/II = 4/1, но совместимы при I/II = 9/1, когда II имел $M = 1000$; несовместимы при соотношении I/II = 1/1 и 3/2, но совместимы при I/II от 7/3 до 9/1, когда II имел $M = 800$; совместимы при соотношении I/II = 1/1 и 9/1 по объему, когда II имел $M = 400$ и 230 [237].

л.55. Полиэтиленоксид (I) — поли-4-винилбифенил (II). Несовместимы: несовместимы, когда I — полигликоль E 4000 фирмы Dow Chemical Co. (низкомолекулярный) или WSR-35 фирмы Union Carbide (высокомолекулярный), а II имел $\bar{M}_w = 4,5 \cdot 10^5$ [193].

л.56. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I) — поли-2-метил-6-фенил-1,4-фениленоксид (II). Совместимы: одна $T_{ст}$, согласно данным термооптического анализа и ДСК, при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда I имел $\bar{M}_n = 1,85 \cdot 10^4$, $\bar{M}_w = 3,72 \cdot 10^4$, а II имел $[\eta] = 0,88$ дл/г в $CHCl_3$ при 30°C [201].

л.57. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I) — поли-2-метил-6-бензил-1,4-фениленоксид (II). Совместимы: оптически прозрачные пленки с одной $T_{ст}$, согласно данным термооптического анализа и ДСК, при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, когда I был PR5255 с $\bar{M}_w = 3,72 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_n = 1,85 \cdot 10^4$, а II имел $[\eta] = 0,88$ и 1,15 в $CHCl_3$ при 25°C [238].

л.58. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I) — поликарбонат (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне, непрозрачная пленка, когда I был ПФО фирмы General Electric Co., а II — лексан 125 фирмы General Electric Co., или мерлон M-50 фирмы Mobay Chemical Co. [79].

л.59. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I) — полисульфон (II). Несовместимы: аналогично системе л.58 с тем отличием, что II был полимером фирмы Union Carbide [79].

л.60. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I) — полиуретан (II). Несовместимы: аналогично системе л.58 с тем отличием, что II был полиэфируретаном эстейн 5707-F1 или эстейн 5740-X140 фирмы B. F. Goodrich [79].

л.61. Полиизобутилвиниловый эфир (I) — поли-*трет*-бутилвиниловый эфир (II). Несовместимы: разделение на фазы растворов в хлороформе при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°C, когда I имел $[\eta] = 0,569$ в бензоле при 30°C, а II — $[\eta] = 0,551$ в бензоле при 30°C [185].

л.62. Поликапролактон (I) — полиэпихлоргидрин (II). Совместимы при определенных условиях: одна $T_{ст}$, согласно температурной зависимости модуля потерь при сдвиге; совместимы при содержании I 20–30%, но несовместимы при высоких содержаниях I [89].

л.63. Поликапролактон (I) — смола на основе бисфенола А и эпихлоргидрина (II). Совместимы при определенных условиях: закаленные образцы имели одну $T_{ст}$, согласно температурной зависимости модуля потерь при сдвиге при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, когда I был продуктом фирмы Union Carbide; кристаллизация при содержании I более 50% [89].

л.64. Поли-ε-капролактон (I) — хлорированный полиэфир (II). Несовместимы: две $T_{ст}$ (два максимума модуля потерь при сдвиге) при соотношении I/II = 1/9 и 1/1, когда II — пентон фирмы Hercules [89].

л.65. Поли-ε-капролактон (I) — поли-ε-метил-ε-капролактон (II). Несовместимы: два пика механических потерь при соотношении I/II от 1/9 до 9/1, когда I был PCL-700 фирмы Union Carbide с приведенной вязкостью 0,65 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в бензоле при 30°C, а II имел приведенную вязкость 0,92 дл/г при концентрации 0,2 г/дл при 30°C в бензоле [239].

л.66. Поли-ε-капролактон (I) — сополимер β-метил-ε-капролактона и δ-метил-ε-капролактона (II). Несовместимы: два пика механических потерь, когда I был такой же, как в системе л.65, а II имел приведенную вязкость 0,96 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в бензоле при 30°C [239].

л.67. Поли-ε-капролактон (I) — поли-γ-метил-ε-капролактон (II). Несовместимы: аналогично системе л.66 с тем отличием, что II имел приведенную вязкость 0,72 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в бензоле при 30°C [239].

л.68. Поли-ε-капролактон (I) — поли-α,ε-диметилкапролактон (II). Несовместимы: аналогично системе л.66 с тем отличием, что II имел приведенную вязкость 0,45 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в бензоле при 30°C [239].

л.69. Полиоксикарбонилокси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен (I) — полиоксизтиленкарбонат (II). Несовместимы: молочного цвета шероховатые пленки из смесей, растворенных в $CHCl_3$, возможно кристаллические, когда I был поликарбонатом на основе бисфенола А, а II был получен фосгенированием карбовакса 4000 в пиридине [240].

л.70. Полиоксикарбонилокси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен (I) — полиэтиленоксид (II). Несовместимы: молочного цвета шероховатые пленки из смесей 7% I и 14–43% II, растворенных в $CHCl_3$, когда I был поликарбонатом на основе бисфенола А, а II — карбовакс 4000 [240].

л.71. Поликарбонат (I)—полисульфон (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне, образование непрозрачных пленок, когда I—лексан 125 фирмы General Electric Co. или мерлон-50 фирмы Mobay Chemical Co., а II—полисульфон фирмы Union Carbide [79].

л.72. Поликарбонат (I)—полиуретан (II). Несовместимы: аналогично системе л.71 с тем отличием, что II—полиэфироуретан эстейн 5707-F1 или эстейн 5740-X140 [79].

л.73. Полиоксикарбонилокси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен (I)—полиоксикарбонилокси-2,2,4,4-тетраметил-1,3-циклобутилен (II). Несовместимы: осаждались из CH_2Cl_2 , когда I—лексан 101 фирмы General Electric Co. с приведенной вязкостью 0,855 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 и II имел приведенную вязкость 1,17 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

л.74. Полисульфон (I)—полиуретан (II). Несовместимы: аналогично системе л.72 с тем отличием, что I был полисульфоном фирмы Union Carbide [79].

л.75. Полиуретан (I)—полиуретан (II). Совместимы при определенных условиях: аналогично системе л.72 с тем отличием, что I и II были полимерами, обозначенными в системе л.72 как II [79]. Гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был продуктом 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co., а II—пеллет 22S фирмы Nodogaya Co. [37].

л.76. Полиуретан (I)—полиэфир (II). Несовместимы: неоднородный раствор и мутная пленка, когда I был продуктом 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co. или пеллет 22S фирмы Nodogaya Co., а II—полиэфирная смола эстер резин 20 фирмы Toyobo Co. [37].

л.77. Полиуретан (I)—различные смолы (II). Несовместимы: аналогично системе л.76 с тем отличием, что II—нефтеполимерная смола нитсусеки неополмер 150 фирмы Nippon Petroleum Chemical Co., или кумароновая смола фирмы Mitsubishi T. G., или инденовая смола VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co. [37].

л.78. Полиэфир (I)—полимерная смола (II). Несовместимы: аналогично системе л.77 с тем отличием, что I был полиэфирной смолой эстер резин 20 фирмы Toyobo Co.

л.79. Различные смолы (I) и (II). Вероятно совместимы: однородные растворы и прозрачные пленки, когда I и II были любыми из II в системе л.77 [37].

л.80. Каменноугольная смола (I)—фенолформальдегидная смола (II). Несовместимы: мутный темный раствор с концентрацией полимеров 50% при соотношении I/II = 1/1 по объему, когда II был продуктом 101 [228].

л.81. Перхлорвиниловая смола (I)—канифоль (II). Неопределенно: не происходило разделения на фазы 15%-ного раствора смеси состава 1/1 по объему в ксилол-бутилацетатном (3:1) растворе, когда I был SPS-V [228].

л.82. Натриевая соль полисульфостирола (I)—полипиридонийбромид (II). Неопределенно (образование комплекса): осаждение при очень низких концентрациях, согласно данным светорассеяния [213].

М. Различные гомополимеры и сополимеры

м.1. Полибутен (I)—сополимер α -метилстирола и винилтолуола (II). Несовместимы: ВКТС вблизи комнатной температуры, когда I—индопол L10, MB = 320, а II—пиктокс 100; ВКТС изменялась до температур, превышающих 200°C, когда I—индопол H300 с M = 1290; кривые фазового равновесия имели два максимума [24].

м.2. Полиизобутилен (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Неопределенно: смесь состава 1/1, полученная механическим смешением, была мутной, но становилась прозрачной после добавления кремнезема 82 [109].

м.3. Полиизобутилен (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: стеклование II в смесях, содержащих 50–90% II, когда I—вистанекс MD 333 с M = $3 \cdot 10^5$, а II SBR-1000 [242]. Совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I—оппанол B100, а II—буна S3, содержащий ~80% бутадиеновых звеньев [16].

м.4. Полиизобутилен (I)—сополимер бутадиена с акрилонитрилом (II). Несовместимы: несовместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I—оппанол B100, а II—буна NW, содержащий 28% акрилонитрильных звеньев [16].

м.5. Полиизобутилен (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе м.4 с тем отличием, что II—виналит MPS [16].

м.6. Хлорированный полиизопрен (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Совместимы при определенных условиях: растворы смеси состава 1/1 в октане, толуоле, бензоле и CCl_4 однофазные при концентрации полимеров 10% и температуре 25°C, а пленки из этих растворов прозрачные, когда I имел $\bar{M}_n = 5,2 \cdot 10^4$, а II имел $\bar{M}_n = 1,28 \cdot 10^4$; те же самые полимеры в том же соотношении и в той же концентрации были несовместимы в растворах в трихлорэтилене, хлороформе, тетрагидроэтане и дихлорэтилене, а пленки, полученные при испарении этих растворителей, мутные [44]. Пленки из растворов в трихлорэтилене, CH_2Cl_2 и CHCl_3 опалесцировали, а пленки из растворов в ксилоле и тетрагидроэтилене были прозрачными; при соотношении I/II от 1/3 до 3/1 пленки начинали опалесцировать при ~120°C (НКТС), согласно данным ДСК, эти пленки имели одну $T_{ст}$; в указанных случаях I был полимером фирмы Hercules Powder Co., содержащим 63,2 вес.% Cl, с $\bar{M}_n = 5,2 \cdot 10^4$, а II—элвакс-210 фирмы du Pont, содержащий 27–29 вес.% винилацетатных звеньев, с $\bar{M}_n = 1,28 \cdot 10^4$; пленки из CHCl_3 , CH_2Cl_2 были мутными, а из ксилола, толуола и тетрагидроэтилена прозрачными, пленки начинали опалесцировать при ~188°C (НКТС), данные ДСК указывали на одну $T_{ст}$ и на плавление II при его содержании 60 вес.%, когда II—элвакс-40 фирмы du Pont, содержащий 39–42 вес.% винилацетатных звеньев [243].

м.7. Хлорированный полиизопрен (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: несовместимы при соотношении I/II от 1/9 до 9/1 в растворах и пленках, когда II—виналит MPS [16].

м.8. Полихлоропрен (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: при рассмотрении смесей в электронном и фазово-контрастном микроскопе были видны области различных фаз, когда I—неопрен W, а II—крайлен [96]. Совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I—неопрен AC, а II—буна S3, содержащий ~80% бутадиеновых звеньев [16].

м.9. Полихлоропрен (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: две $T_{ст}$ согласно данным линейной дилатометрии, когда II был СКН-40 (40% акрилонитрильных звеньев) [98]. Две $T_{ст}$ при соотношении I/II от 1/4 до 4/1, когда I—неопрен, а II—хайкар OR 15 (40% акрилонитрильных звеньев) [244]. Совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I—неопрен AC, а II—буна NW, содержащий 28% акрилонитрильных звеньев [16].

м.10. Полихлоропрен (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: несовместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I—неопрен AC, а II—виналит MPS [16].

м.11. Хлорированный полиэтилен (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: совместимы при соотношении I/II = 1/9 и 9/1, но не совместимы при промежуточных соотношениях в растворах и пленках, когда I содержал 30% Cl, а II—виналит MPS [16].

м.12. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—хайперон 30 фирмы Showa Neoprene, а II—соалекс R-CH фирмы Nippon Goshei Co., но негетогенный раствор и мутная пленка, когда II—соалекс R-FH [37].

м.13. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Несовместимы: негетогенный раствор и мутная пленка, когда I—хайперон 30 фирмы Showa Neoprene, а II—хайкар 2057 фирмы Nippon Rubber Co. [37].

м.14. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: негетогенный раствор и мутная пленка, когда I—хайперон 30 фирмы Showa Neoprene, а II—эсулекс С или CL фирмы Shekisu Chemical Co., но гетогенный раствор и прозрачная пленка, когда II—эсулекс CH-1 или денка винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co. [37]. Совместимы при соотношении I/II = 9/1 и несовместимы при I/II от 4/1 до 1/9 в растворах и пленках, когда I содержал 29,5% Cl и 1,6% S, а II был виналит MPS [16].

м.15. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гетогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—хайперон 30 фирмы Showa Neoprene, а II—риурон QS-430 [37].

м.16. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: негетогенный раствор и мутная пленка, когда I—хайперон 30 фирмы Showa Neopren, а II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.17. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.16 с тем отличием, что II был эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.18. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.15 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

м.19. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Несовместимы: аналогично системе м.16 с тем отличием, что II был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

м.20. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.16 с тем отличием, что II—стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.21. Сульфохлорированный полиэтилен (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.16 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Diadou Kogyo Co. [37].

м.22. Хлорированный поливинилхлорид (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, в растворах и пленках, когда I—винофлекс PC, а II—буна S3, содержащий ~80% бутадиеновых звеньев [16].

м.23. Хлорированный поливинилхлорид (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично

системе м.22 с тем отличием, что II—буна NW, содержащий 28% акрилонитрильных звеньев [16].

м.24. Хлорированный поливинилхлорид (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Неопределенно: совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I—винофлекс PC, а II—виналит MPS, но мутные пленки при I/II = 1/1 и 4/1 [16].

м.25. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гетогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был продуктом EX5701 фирмы Asahi Dow Co., а II—соалекс R-CH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

м.26. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: негетогенные растворы и мутные пленки, когда I был продуктом EX5701 фирмы Asahi Dow Co., а II—хайкар 1043 и 1432 фирмы Nippon Rubber Co. [37].

м.27. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе м.26 с тем отличием, что II—эсулекс С, CL или CH-1 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.28. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе м.26 с тем отличием, что II—риурон QS-430 [37].

м.29. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе м.26 с тем отличием, что II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.30. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы, но, по-видимому, должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.26 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

м.31. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.26 с тем отличием, что II—стайрит CM-2 и CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.32. Поливинилиденхлорид (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.26 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.33. Поливинилфторид (I)—сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида (II). Несовместимы: две $T_{ст}$, согласно данным динамических механических исследований [231].

м.34. Поливинилиденфторид (I)—сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида (II). Несовместимы, но, по-видимому, должны быть совместимы при определенных условиях: две или три $T_{ст}$, согласно данным динамических механических исследований, при содержании II 25, 50 и 75% [231].

м.35. Поливинилбутираль (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: негетогенный раствор и мутная пленка, когда I—продукт BM-2 фирмы Shekisu Chemical Co., а II—соалекс R-CH и R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

м.36. Поливинилбутираль (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Несовместимы: аналогично системе м.35 с тем отличием, что II—хайкар 2057, Nippon Rubber Co. [37].

м.37. Поливинилбутираль (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.35 с тем отличием, что II—хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co., [37].

м.38. Поливинилбутираль (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата

(II). Несовместимы: аналогично системе м.35 с тем отличием, что II—эсулекс С, CL или CH-1 фирмы Shekisui Chemical Co. или денка винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co. [37].

м.39. Поливинилбутираль (I)—сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе м.35 с тем отличием, что II—риурон QS-430 [37].

м.40. Поливинилбутираль (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе м.35 с тем отличием, что II—эсулекс А фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

м.41. Поливинилбутираль (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.35 с тем отличием, что II—эсулекс М фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

м.42. Поливинилбутираль (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.35 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

м.43. Поливинилбутираль (I)—сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Вероятно совместимы: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был продуктом BM-2 фирмы Shekisui Chemical Co., а II—продукт S-630 фирмы General Aniline and Film Co. [37].

м.44. Поливинилбутираль (I)—сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Совместимы, но, вероятно, только при определенных условиях: аналогично системе м.43 с тем отличием, что II—стайрит CM-2 фирмы Daidou Kogyo Co., и одна $T_{ст}$ согласно данным ДТА, когда II—стайрит* CM-3 [37].

м.45. Поливинилбутираль (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Вероятно совместимы при некоторых условиях: аналогично системе м.43 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.46. Поливинилпирролидон (I)—сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I был продуктом K-30 фирмы General Aniline and Film Co., а II—соалекс R-CH и R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

м.47. Поливинилпирролидон (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе м.46 с тем отличием, что II—эсулекс С фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

м.48. Поливинилпирролидон (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе м.46 с тем отличием, что II—эсулекс А фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

м.49. Поливинилпирролидон (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.46 с тем отличием, что II—эсулекс М фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

м.50. Поливинилпирролидон (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был продуктом K-30 фирмы General Aniline and Film Co., а II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

м.51. Поливинилпирролидон (I)—сополимер N-винилпирролидона и винилацетата (II). Несовместимы, но, по-видимому, должны быть совместимы при некоторых условиях: аналогично системе м.46 с тем отличием, что II был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film Co. [37].

м.52. Поливинилпирролидон (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе 146 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.53. Полиэпихлоргидрин (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачной пленки, когда I—хайдрин 100 фирмы В. F. Goodrich, а II—джеон 440 × 24 фирмы В. F. Goodrich [79].

м.54. Полиэпихлоргидрин (I)—сополимер стирола и метилметакрилата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: не происходило разделения на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне, а пленка была прозрачной, когда I—хайдрин 100 фирмы В. F. Goodrich, а II—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.55. Полиэпихлоргидрин (I)—сополимер стирола и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.54 с тем отличием, что II—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.56. Полиэпихлоргидрин (I)—сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе м.53 с тем отличием, что II—гантрез AN-169, фирмы В. F. Goodrich [79].

м.57. Поли-ε-капролактон (I)—сополимер стирола и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях: НКТС около 85°C, согласно данным измерения мутности пленок, когда I—продукт PCL 700 фирмы Union Carbide с $\bar{M}_n = 2,24 \cdot 10^3$ и $\bar{M}_w = 3,5 \cdot 10^4$, а II—продукт RMD-4511 той же фирмы с содержанием акрилонитрильных звеньев 28% и с $\bar{M}_n = 8,86 \cdot 10^4$ [74]. Две $T_{ст}$ согласно температурной зависимости динамического модуля сдвига, при соотношении I/II = 1/9 и 1/1 [89].

м.58. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачной пленки, когда I был ПФО фирмы General Electric Co., а II—хайкар 1432 фирмы В. F. Goodrich [79].

м.59. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе м.58 с тем отличием, что II—джеон 440 × 24 фирмы В. F. Goodrich [79].

м.60. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I)—сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе м.58 с тем отличием, что II—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.61. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I)—сополимер стирола и *n*-хлорстирола (C-XC) (II). Совместимы при определенных условиях: одна $T_{ст}$ согласно данным различных методов исследования, при соотношении I/II от 1/7 до 7/1, когда I имел $\bar{M}_w = 3,72 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_n = 1,85 \cdot 10^4$, а II—шесть образцов сополимера с молярным содержанием C-звеньев от 0,454 до 0,347 и с $\bar{M} = (2,9 - 4,0) \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,8 - 2,2$; две $T_{ст}$ для указанных смесей, за исключением подвергшихся отжигу смесей с сополимером, содержащим $0,334 \pm 0,012$ мол. доли C-звеньев; две $T_{ст}$ согласно данным различных методов, когда II содержал от 0,320 до 0,279 мол. долей C-звеньев, но совместимы при содержании в II C-звеньев $\geq 0,347$ мол. доли; содержание C-звеньев 0,334 мол. доли является предельным для совместимости II с I; несовместимы при содержании C-звеньев $\leq 0,320$ мол. доли [35]. Две $T_{ст}$ согласно данным ДСК и диэлектрических измерений, когда I был ПФО фирмы General Electric Co. с $\bar{M}_n = 5,8 \cdot 10^4$, а II содержал 32 мол. % C-звеньев и имел $\bar{M}_n = 1,1 \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,1$; одна $T_{ст}$, когда II содержал 52 мол. % C-звеньев и имел $\bar{M}_n = 9,2 \cdot 10^4$ и $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,5$ [234].

м.62. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I)—сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы, но, по-видимому, могут быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.58 с тем отличием, что II—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79]. Двухфазная смесь, когда I был ПФО

фирмы General Electric Co., а II — тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co., содержащий 27% акрилонитрильных звеньев [195].

м.63. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе м.58 с тем отличием, что II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.64. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (I) — сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе м.68 с тем отличием, что II был гантрез AN-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.65. Поликарбонат (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 и образование непрозрачной пленки, когда I — лексан 125 фирмы General Electric Co. или мерлон M-50 фирмы Mobay Chemical Co., а II — хайкар 1432 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.66. Поликарбонат (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе м.65 с тем отличием, что II был джеон 440 × 24 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.67. Поликарбонат (I) — сополимер винилхлорида и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе м.65 с тем отличием, что II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.68. Поликарбонат (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.65 с тем отличием, что II — тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.69. Поликарбонат (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе м.65 с тем отличием, что II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.70. Поликарбонат (I) — сополимер винилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе м.65 с тем отличием, что II — гантрез A-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.71. Полисульфон (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачной пленки, когда I был полисульфоном фирмы Union Carbide, а II — хайкар фирмы B. F. Goodrich [79].

м.72. Полисульфон (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе м.71 с тем отличием, что II — джеон 440 × 24 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.73. Полисульфон (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: аналогично системе м.71 с тем отличием, что II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.74. Полисульфон (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.71 с тем отличием, что II — тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.75. Полисульфон (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе м.71 с тем отличием, что II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.76. Полисульфон (I) — сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе м.71 с тем отличием, что II — гантрез AN-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.77. Поли[окси-(2,5-диметил-1,4-фенилен)сульфонил-(2,5-диметил-1,4-фенилен)окси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен] (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: сосаждались в CH_2Cl_2 , когда I имел приведенную вязкость 0,32 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 , а II был сополимером RMD-4511 фирмы Union Carbide, содержащим 28% акрилонитрильных

звеньев, с приведенной вязкостью 1,15 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 или один из восьми образцов сополимера, содержащих от 6,8 до 42% акрилонитрильных звеньев, с приведенной вязкостью от 0,604 до 1,694 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 ; одна $T_{\text{ст}}$, согласно данным динамических механических исследований, когда II содержал 12,7% акрилонитрильных звеньев; две $T_{\text{ст}}$, когда II был RMD-4511 [177].

м.78. Поли[окси-1,4-фенилсульфонил-1,4-фениленокси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен] (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: сосаждались из CH_2Cl_2 , когда I был полисульфоном P-1700 фирмы Union Carbide с приведенной вязкостью 0,409 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 , а II был таким же, как и в системе м.77 [177].

м.79. Поли[окси(тетрахлор-1,4-фенилен)окси-1,4-фениленизопропилиден-1,4-фенилен] (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.78 с тем отличием, что I имел приведенную вязкость 0,45 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

м.80. Поли[окси-1,4-фениленсульфонил-1,4-фениленокси-(2,6-диизопропил-1,4-фенилен)изопропилиден-(3,5-диизопропил-1,4-фенилен)] (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Совместимы при определенных условиях: совместимы, согласно температурной зависимости модуля потерь, при содержании акрилонитрильных звеньев в II 13–16% [245].

м.81. Поли[окси-1,4-фениленсульфонил-1,4-фениленокси-(2,6-диметил-1,4-фенилен)-(1-метил-4-изопропил-1,2-циклогексиленил)-(3,5-диметил-1,4-фенилен)] (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.78 с тем отличием, что I, содержащий и другие изомеры, имел приведенную вязкость 0,9 дл/г при концентрации 0,2 г/дл в CH_2Cl_2 [177].

м.82. Полиуретан (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: неомогенные растворы и мутные пленки, когда I — продукт 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co. или пеллет 22S фирмы Hodogaya Co., а II — соалекс R-CH или R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

м.83. Полиуретан (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: разделение на фазы в растворе смесей нескольких составов в различных растворителях, включая те случаи, когда II — полиэфироуретаны [37, 79].

м.84. Полиуретан (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был продуктом 5740X1 (IA) фирмы Nippon Rubber Co. или пеллетом 22S (IB) фирмы Hodogaya Co., а II — эсулекс C (IIA) или IB, а также эсулекс CL (IIB) фирмы Shekisu Chemical Co.; неомогенный раствор и мутная пленка, когда II представлял собой смесь IA и IIB, а также IA или IB и эсулекса CH-1 фирмы Shekisu Chemical Co. [37]. Циклогексановый раствор смеси состава 1/1 не распадался на фазы, а пленка из этого раствора была прозрачной, когда II — джеон 440 × 24 фирмы B. F. Goodrich, а I — полиэфироуретан эстан 5707-F1 или эстан 5740-X140 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.85. Полиуретан (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I был продуктом 5740X1 фирмы Nippon Rubber Co., а II — риурон QS-430; гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — пеллет 22S фирмы Hodogaya Co. [37].

м.86. Полиуретан (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был полимером, как в системе м.82, а II — эсулекс A фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.87. Полиуретан (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.86 с тем отличием, что I — пеллет 22S фирмы Hodgeyaya Co., а II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

м.88. Полиуретан (I) — сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.86 с тем отличием, что II был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

м.89. Полиуретан (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачной пленки, когда II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co., а I — полиэфироуретан эстан 5707-F1 или эстан 5740-X140 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.90. Полиуретан (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.89 с тем отличием, что II — тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

м.91. Полиуретан (I) — сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.82 с тем отличием, что II — стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.92. Полиуретан (I) — сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.82 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.93. Полиуретан (I) — сополимер эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично м.89 с тем отличием, что II — хайдрин 200 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.94. Полиуретан (I) — сополимер метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе м.89 с тем отличием, что II — гантрез AN-169 фирмы B. F. Goodrich [79].

м.95. Полиэфир (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I — полиэфирная смола эстер резин 20 фирмы Toybo Co., а II — соалекс R-CH и R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

м.96. Полиэфир (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.95 с тем отличием, что II — хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co. [37].

м.97. Полиэфир (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Несовместимы: аналогично системе м.95 с тем отличием, что II — эсулекс C, CL или CH-1 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.98. Полиэфир (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе м.95 с тем отличием, что II — риурон QS-430 [37].

м.99. Полиэфир (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — полиэфирная смола эстер резин 20 фирмы Toybo Co., а II — эсулекс A фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.100. Полиэфир (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.99 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

м.101. Полиэфир (I) — сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.99

с тем отличием, что II был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

м.102. Полиэфир (I) — сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.95 с тем отличием, что II — стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo [37].

м.103. Полиэфир (I) — сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.95 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.104. Перхлорвиниловая смола (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Вероятно совместимы: не происходило разделения на фазы 15%-ного раствора смеси состава 1/1 по объему в ксилол-бутилацетатном (3:1) растворе, когда I был SPS-V, а II — A-15 [228].

м.105. Перхлорвиниловая смола (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы: аналогично системе м.104 с тем отличием, что использовали раствор с концентрацией полимеров 10% и что II был сополимером СКН-26 (26% акрилонитрильных звеньев) [228].

м.106. Перхлорвиниловая смола (I) — карбоксилированный сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы: аналогично системе м.105 с тем отличием, что II был сополимером СКН-26-1 (26% акрилонитрильных и 5% метакриловых звеньев) [228].

м.107. Канифоль (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе м.105, но при другом I [228].

м.108. Канифоль (I) — карбоксилированный сополимер этилена и винилацетата (II). Вероятно совместимы: аналогично системе м.106, но при другом I [228].

м.109. Инденовая смола (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Вероятно совместимы: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I была смолой VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co., а II — соалекс R-CH и R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

м.110. Различные смолы (I) — сополимер этилена и винилацетата (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I — нефтеполимерная смола нитсуеки неополимер 150 фирмы Nippon Petroleum Chemical Co. или ку-мароновая смола фирмы Mitsubishi TG, а II тот же полимер, что и в системе м.109 [37].

м.111. Инденовая смола (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы: аналогично системе м.109 с тем отличием, что II — хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co. [37].

м.112. Различные смолы (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе м.110 с тем отличием, что II был таким же, как в системе м.111 [37].

м.113. Фенолформальдегидная смола (I) — сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы: согласно данным динамических механических исследований, одна область стеклования, очень похожая на область стеклования в вулканизованном каучуке, когда I — дюрез 12687 фирмы Durez Plastics and Chemicals, а II — полиэфир 350, содержащий 35% акрилонитрильных звеньев [246].

м.114. Инденовая смола (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Вероятно совместимы: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — смола VM-1/2 фирмы Fuji Iron Products Co., а II — эсулекс CL или CH-1 фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.115. Различные смолы (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II).

Несовместимы: аналогично системе м.110 с тем отличием, что II—эсулекс С, CL или СН-1; совместимость нефтеполимерной смолы с эсулексом CL не исследовали [37].

м.116. Различные смолы (I)—сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Несовместимы: неомогенные растворы и мутные пленки, когда I был таким же, как в системе м.109 и м.110, а II—риурон QS-430 [37].

м.117. Инденовая смола (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Вероятно совместимы: аналогично системе м.109 с тем отличием, что II—эсулекс А [37].

м.118. Различные смолы (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: аналогично системе м.110 с тем отличием, что II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

м.119. Различные смолы (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Вероятно совместимы: аналогично системе м.109 с тем отличием, что I были теми же смолами, что и в системах м.109 и м.110, а II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

м.120. Различные смолы (I)—сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Несовместимы: аналогично системе м.110 с тем отличием, что I были теми же смолами, что и в системах м.109 и м.110, а II—продукт S-630 фирмы General Aniline and Film Co. [37].

м.121. Различные смолы (I)—сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.110 с тем отличием, что I были теми же смолами, что и в системах м.109 и м.110, а II—стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

м.122. Различные смолы (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе м.110 с тем отличием, что I были теми же смолами, что и в системах м.109 и м.110, а II—стайрит HS-2 [37].

Н. Два различных сополимера

н.1. Сополимер этилена и малеиновой кислоты (I)—сополимер этилена и N-н-октадецилолполиамида малеиновой кислоты (II). Несовместимы: измерение поверхностного натяжения показало, что II мигрирует к поверхности, т.е. происходит разделение на фазы, при соотношении I/II от 500/1 до 1/1, когда I был ЕМА-21 фирмы Monsanto, чередующийся сополимер с $\bar{M}_w = (1,5 - 2,0) \cdot 10^4$, а II был также чередующимся сополимером [247].

н.2. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—соалекс R-CH или R-FH фирмы Nippon Goshei Co., а II—хайкар 2057 фирмы Nippon Rubber Co. [37].

н.3. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе н.2 с тем отличием, что II—хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co. [37].

н.4. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—соалекс R-CH (IA) или R-FH (IB) фирмы Nippon Goshei Co., а II—эсулекс С или CL фирмы Shekisu Chemical Co.; аналогично тому, как I был IA, а II—эсулекс СН-1 (Shekisu Chemical Co.) или денка винил 1000AK (Denki Chemical Co.), но неомогенный раствор и мутная пленка при смешении последних полимеров с IB [37].

н.5. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер винилхлорида и ви-

нилпропионата (II). Несовместимы: аналогично системе н.2 с тем отличием, что I—соалекс R-CH фирмы Nippon Goshei Co., а II—риурон QS-430 [37].

н.6. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—соалекс R-CH и R-FH фирмы Nippon Goshei Co., а II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.7. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.6 с тем отличием, что II—эсулекс фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.8. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.6 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.9. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II): аналогично системе н.2 с тем отличием, что II был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film Co. [37].

н.10. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—соалекс R-CH фирмы Nippon Goshei Co., а II—стайрит CM-2 (IIA) или стайрит CM-3 (IIB) фирмы Daidou Kogyo Co.; гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—соалекс R-FH; одна $T_{ст}$, согласно данным ДТА, когда I—соалекс R-FH, а II—IIB [37].

н.11. Сополимер этилена и винилацетата (I)—сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—соалекс R-CH фирмы Nippon Goshei Co., а II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co., но гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—соалекс R-FH [37].

н.12. Сополимер изобутилена и изопрена (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Несовместимы: 50—90%, когда II был SBR-1000, а I—бутил 218 (1,5—2% ненасыщенных групп) [242].

н.13. Сополимер изобутилена и изопрена (I)—сополимер бутадиена и стирола (II). Несовместимы: две $T_{ст}$ компонентов I и II, когда II—хайкар 1042 NBR (B. F. Goodrich) со средним содержанием акрилонитрильных звеньев, а I—бутил 218 (1,5—2,0% ненасыщенных групп) [242].

н.14. Сополимер бутадиена и стирола (I)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Неопределенно, но, по-видимому, должны быть совместимы при некоторых условиях: два пика механических потерь и два пика диэлектрических потерь у смеси состава 1/1, когда I был сополимером СКС-30, а II—СКН-26 [248]. Несовместимы, согласно данным фазово-контрастной и электронной микроскопии, когда I был сополимером SBR-1500, а II был сополимером с высоким или средним содержанием акрилонитрильных звеньев [106]. Совместимы при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I—буна S3, содержащий ~80% бутадиеновых звеньев, а II—буна NW, содержащий 28% акрилонитрильных звеньев [16]. Разделение на фазы бензольного раствора смеси состава 1/1 при концентрации полимеров 5%, когда I был СКН-18 (18% акрилонитрильных звеньев), а II—СКС-30 (30% стирольных звеньев) [99].

н.15. Сополимер бутадиена и стирола (I)—сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—хайкар 2057 фирмы Nippon Rubber Co.,

а II — эсулекс С или CL или CH-1 фирмы Shekisui Chemical Co. [37]. Определены как совместимые при соотношении I/II от 4/1 до 1/4 в растворах и пленках, когда I — буна S3, содержащий ~80% бутадиеновых звеньев, а II — виналит MPS [16].

н.16. Сополимер бутадиена и стирола (I) — сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I — хайкар 2057 фирмы Nippon Rubber Co., а II — продукт S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

н.17. Сополимер бутадиена и стирола (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): двухфазная система, согласно данным дилатометрических и динамических механических исследований, когда I — бутадиенстирольный каучук фирмы Japanese Synthetic Rubber Co., содержащий 24,5% стирольных звеньев, а II — сополимер, содержащий 25 и 50% акрилонитрильных звеньев [118].

н.18. Сополимер бутадиена и стирола (I) — сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): аналогично системе н.16 с тем отличием, что II — стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

н.19. Сополимер бутадиена и стирола (I) — сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): аналогично системе н.16 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

н.20. Сополимер бутадиена и стирола (I) — полисульфидный полимер (II). Неопределенно: различные $T_{ст}$ смесей можно рассматривать как свидетельство совместимости, когда I был бутадиенстирольным каучуком SBR-1000, а II — тиokol FA (на основе этилендихлорида, ди-2-хлорэтилформаль и $Na_2S_{1.8}$) [242].

н.21. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер винилхлорида и винилацетата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: отсутствие разделения на фазы в растворах и пленках для ряда составов смесей промышленных полимеров [37, 79]. Определены как совместимые при некоторых условиях при соотношении I/II от 4/1 до 1/4, когда I — буна NW, содержащий 28% акрилонитрильных групп, а II — виналит MPS [16].

н.22. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Вероятно, совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — хайкар 1043 или 1432 фирмы Nippon Rubber Co., а II — эсулекс А фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

н.23. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.22 с тем отличием, что II — эсулекс М фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

н.24. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.22 с тем отличием, что II — риурон QS-430 [37].

н.25. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.22 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.26. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер винилацетата

и N-винилпирролидона (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I — хайкар 1043 или 1432, а II — продукт S-630 фирмы General Aniline and Film [37].

н.27. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачной пленки, когда II — церлон 150 фирмы Dow Chemical Co., а I — хайкар 1432 фирмы B. F. Goodrich [79].

н.28. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер стирола и акрилонитрила (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.27, когда II — тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79]. Указано на образование гомогенных смесей при содержании в них 70–100 вес.% II, когда I содержал 65% бутадиеновых звеньев, а II — 80% стирольных звеньев [95].

н.29. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.26 с тем отличием, что II — стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo [37].

н.30. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.26 с тем отличием, что II — стайрит HS-2 [37].

н.31. Сополимер бутадиена и акрилонитрила (I) — карбоксилированный сополимер бутадиена и акрилонитрила (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: отсутствие разделения на фазы раствора смеси с объемным соотношением I/II = 1:1 в смеси ксилола и бутилацетата при концентрации полимеров 10%, когда I — СКН-26, содержащий 26% акрилонитрильных звеньев, а II — СКН-26-1, содержащий 26% акрилонитрильных звеньев и 5% звеньев метакриловой кислоты [228].

н.32. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I) — сополимер винилхлорида и винилпропионата (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — эсулекс С, эсулекс CL или CH-1, а II — руйрон QS-430 [37].

н.33. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — эсулекс CL, эсулекс С или CH-1, а также денка винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co., а II — эсулекс А [37].

н.34. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I) — сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.33 с тем отличием, что II — эсулекс М фирмы Shekisui Chemical Co. [37].

н.35. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I) — сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.33 с тем отличием, что II — эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.36. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I) — сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I — эсулекс С и CL, а также денка винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co., а II — продукт S-630 фирмы General Aniline and Film, но гомогенный раствор, когда I — эсулекс CH-1 [37].

н.37. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I) — сополимер стирола и метилметакрилата (II). Несовместимы: разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне, образование непрозрачной пленки, когда I — джеон

440 × 24 фирмы В. F. Goodrich, а II—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79].

н.38. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I)—сopolimer стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы: аналогично системе н.37 с тем отличием, что II—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

н.39. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I)—сopolimer стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I был таким же, как в системе н.33, а II—стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo [37].

н.40. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I)—сopolimer стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.39 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo [37].

н.41. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I)—сopolimer эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе н.37 с тем отличием, что II—хайдрин 200 фирмы В. F. Goodrich [79].

н.42. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I)—сopolimer метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе н.37 с тем отличием, что II—гантрез AN-169 фирмы В. F. Goodrich [79].

н.43. Сополимер винилхлорида и винилацетата (I)—карбоксилированный сополимер полибутадиена и акрилонитрила (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: отсутствие разделения на фазы раствора смеси объемного состава 1/1 в смеси ксилола и бутилацетата в соотношении 3/1 при концентрации полимеров 10%, когда II был сополимером СКН-26-1, содержащим 26% акрилонитрильных звеньев и 5% звеньев метакриловой кислоты, а I был А-15 [228].

н.44. Сополимер винилхлорида и винилпропионата (I)—сopolimer винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Должны быть совместимы, при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—риурон QS-430, а II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.45. Сополимер винилхлорида и винилпропионата (I)—сopolimer винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.44 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.46. Сополимер винилхлорида и винилпропионата (I)—сopolimer стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—риурон QS-430, а II—стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

н.47. Сополимер винилхлорида и винилпропионата (I)—сopolimer стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.46 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

н.48. Сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (I)—сopolimer винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co., а II—эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.49. Сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (I)—сopolimer винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.48 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.50. Сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (I)—сopolimer винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты

(II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.49 с тем отличием, что I—эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.51. Сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (I)—сopolimer винилацетата, винилхлорида и винилового спирта (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film Co., а II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.52. Сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (I)—сopolimer винилацетата, винилхлорида и малеиновой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.51 с тем отличием, что II—эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.53. Сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (I)—сopolimer винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: аналогично системе н.51 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.54. Сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (I)—сopolimer стирола и малеиновой кислоты (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I был продуктом S-630 фирмы General Aniline and Film Co., а II—стайрит CM-2 или CM-3 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

н.55. Сополимер винилацетата и N-винилпирролидона (I)—сopolimer стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.54 с тем отличием, что II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

н.56. Сополимер стирола и метилметакрилата (I)—сopolimer стирола и акрилонитрила (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): разделение на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне и образование непрозрачной пленки, когда II—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co., а I—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co. [79]. Указано, что несовместимы в смеси состава 1/1, когда I был сополимером, содержащим 87% метилметакрилатных звеньев, а второй сополимер содержал 65 или 75% стирольных звеньев [219].

н.57. Сополимер стирола и метилметакрилата (I)—сopolimer эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: разделения на фазы раствора смеси состава 1/1 в циклогексаноне не происходило, но пленка была непрозрачной, когда I—церлон 150 фирмы Dow Chemical Co., а II—хайдрин 200 фирмы В. F. Goodrich [79].

н.58. Сополимер стирола и метилметакрилата (I)—сopolimer метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе н.57 с тем отличием, что II—гантрез AN-169 фирмы В. F. Goodrich [79].

н.59. Сополимер стирола и акрилонитрила (I)—сopolimer эпихлоргидрина и этиленоксида (II). Несовместимы: аналогично системе н.57 с тем отличием, что I—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

н.60. Сополимер стирола и акрилонитрила (I)—сopolimer метилвинилового эфира и малеинового ангидрида (II). Несовместимы: аналогично системе н.58 с тем отличием, что I—тайрил 767 фирмы Dow Chemical Co. [79].

н.61. Сополимер стирола и малеиновой кислоты (I)—сopolimer стирола и эфира малеиновой кислоты (II). Должны быть совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—стайрит CM-2 или CM-3, а II—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co. [37].

н.62. Сополимер стирола и малеиновой кислоты (I)—сopolimer винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: неомогенный рас-

твор и мутная пленка, когда I—стайрит CM-2 или CM-3, а II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.63. Сополимер стирола и малеиновой кислоты (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и малеиновой кислоты (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): аналогично системе н.62 с тем отличием, что II—эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.64. Сополимер стирола и малеиновой кислоты (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.62 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.65. Сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (I)—сополимер винилхлорида, винилацетата и винилового спирта (II). Несовместимы: неомогенный раствор и мутная пленка, когда I—стайрит HS-2 фирмы Daidou Kogyo Co., а II—эсулекс А фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.66. Сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира малеиновой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.65 с тем отличием, что II—эсулекс М фирмы Shekisu Chemical Co. [37].

н.67. Сополимер стирола и эфира малеиновой кислоты (I)—сополимер винилхлорида, винилиденхлорида и эфира акриловой кислоты (II). Несовместимы: аналогично системе н.65 с тем отличием, что II—эйрон 321 фирмы Towa Gousei Co. [37].

н.68. Сополимер стирола, бутилакрилата, метакриловой кислоты, бутилированного меламин и формальдегида (I)—полиуретаносилоксаноксалкилен (II). Вероятно совместимы при определенных условиях: одна $T_{ст}$, согласно данным ДСК, в смесях с соотношением I/II от 1/3 до 3/1, представляющих собой взаимопроницающие сетки, когда I был сшитым полимером, полученным взаимодействием продукта акрилик 342-CD-725 фирмы Inmont Corp. с продуктом меламин RU 522 той же фирмы, а II получен реакцией 4,4'-метилена-бис-циклогексизоцианата с ди-*n*-бутиламином и с силиконом L522 фирмы Union Carbide, представляющим собой сополимер полидиметилсилоксан-полиоксалкилен [249].

н.69. Сополимер этилакрилата и метилметакрилата (I)—сополимер бутилакрилата (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): разделение на фазы раствора в $CHCl_3$ при концентрации полимеров выше 5 г/дл при 25°С, когда I и II содержали по 50% метакрилатных звеньев. I имел $\bar{M}_v \approx 2 \cdot 10^6$, а II имел $\bar{M}_v \approx 3 \cdot 10^6$; в том случае, когда I был полиэтилакрилатом с $\bar{M}_v = 1,2 \cdot 10^6$, а II—полибутилакрилат с $\bar{M}_v = 1,5 \cdot 10^6$, разделение на фазы происходило при более низких концентрациях полимеров [185].

н.70. Сополимер этилакрилата и акриловой кислоты (I)—сополимер этилакрилата и метакриловой кислоты (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): разделение на фазы метанольного раствора с концентрацией полимеров 10 г/дл при 25°С, когда соотношение компонентов в смеси было равно 1/1, но разделения на фазы не происходило в растворах в диметилформамиде и диметилсульфоксиде при концентрации полимеров 20 г/дл, когда I содержал 50% кислотных звеньев и имел $\bar{M}_v \approx 8 \cdot 10^5$, а II содержал 53% метакрильных звеньев и имел $\bar{M}_v \approx 9 \cdot 10^5$; разделение на фазы при использовании натриевых или аммонийных солей I или II [185].

н.71. Сополимер этилакрилата и метакриловой кислоты (I)—сополимер метилметакрилата и метакриловой кислоты (II). Несовместимы (но должны быть совместимы при определенных условиях): разделение на фазы метанольного и этанольного растворов с концентрацией полимеров 10 г/дл при 25°С, но раз-

деления на фазы не происходило в растворах смесей в диметилформамиде и диметилсульфоксиде при концентрации полимеров 20 г/дл, когда I и II содержали 53% ММА-звеньев, I имел $\bar{M}_v \approx 9 \cdot 10^5$, а II имел $\bar{M}_v \approx 5 \cdot 10^5$; растворы натриевых солей I и II распались на фазы при концентрации полимеров 15 г/дл [185]. Разделение на фазы раствора в ацетоне при концентрации 15 г/дл при 25°С, разделение на фазы раствора в диметилформамиде при концентрации 20 г/дл, но не при концентрации 10 г/дл; разделение на фазы раствора в диметилсульфоксиде при концентрации 20 г/дл, когда I и II содержали по 28% ММА-звеньев и когда I имел $\bar{M}_v \approx 10^6$, а II имел $\bar{M}_v \approx 5 \cdot 10^5$ [185].

О. Смесы трех полимеров

о.1. Полиэтилен (I)—поливинилхлорид (II)—сополимер этилена и N-метил-N-винилацетамида (III). Вероятно совместимы при определенных условиях: однородная смесь с соотношением компонентов I/II/III/стекловолокно, равным 2/10/1/3, когда II содержал 1,5 вес.% этиленовых звеньев и 2% стабилизатора, а III содержал 81,6% этиленовых звеньев [116].

о.2. Полихлоропрен (I)—поливинилхлорид (II)—полиакрилонитрил (III). Неопределенно, вероятно совместимы при определенных условиях: обозначены как совместимые, когда I—найрит NT, хотя приведены только механические свойства ряда смесей различного состава [250].

о.3. Полихлоропрен (I)—поливинилхлорид (II)—поливинилиденхлорид (III). Неопределенно, вероятно совместимы при определенных условиях: обозначены как совместимые, когда I—найрит NT, хотя приведены только механические свойства ряда смесей различного состава [250].

о.4. Полихлоропрен (I)—поливинилхлорид (II)—сополимер бутадиена и акрилонитрила (III). Неопределенно: постулированы как совместимые на основании того, что относительная вязкость растворов смесей больше, чем сумма относительных вязкостей растворов отдельных полимеров [91].

о.5. Полихлоропрен (I)—поливинилиденхлорид (II)—поливинилацетат (III). Неопределенно, вероятно совместимы при определенных условиях: обозначены как совместимые, когда I—найрит NT, хотя приведены только механические свойства смесей различного состава [250].

о.6. Полихлоропрен (I)—поливинилацетат (II)—полиакрилонитрил (III). Неопределенно, вероятно совместимы при определенных условиях: обозначены как совместимые, когда I—найрит NT, хотя приведены только механические свойства смесей различного состава [250].

о.7. Поливинилхлорид (I)—поли-ε-капролактон (II)—сополимер этилена и N-метил-N-винилацетамида (III). Вероятно совместимы при определенных условиях: расплав смеси с соотношением компонентов I/II/III = 3/1/6 прозрачен, когда I содержал 1,5 вес.% этилена и 2% стабилизатора, а III содержал 81,6 вес.% этиленовых звеньев [116].

о.8. Полистирол (I)—полиметилметакрилат (II)—сополимер стирола и метилметакрилата (III). Несовместимы (если I и II не являются небольшими добавками к III): пленки, полученные из раствора в хлороформе или в бензоле, были мутными даже после нагревания при 110°С в течение двух недель или при 140°С в течение одной недели, когда I имел $\bar{M}_v = 4,7 \cdot 10^4$, II имел $\bar{M}_v = 3,9 \cdot 10^4$, а III был сополимер, полученный при 18%-ной конверсии и имевший $\bar{M}_v = 1,36 \cdot 10^6$ при содержании 30% стирольных звеньев; все пленки были мутными, если I и II не являлись только небольшими добавками к III, когда III был таким же, как выше, но I имел $\bar{M}_v = 4,5 \cdot 10^5$, а II имел $\bar{M}_v = 8,7 \cdot 10^5$; все пленки были мутными, если I и II не были только небольшими добавками к III, когда I имел

$M_v = 4,7 \cdot 10^4$, $\Pi - \bar{M}_v = 3,30 \cdot 10^5$, а III был сополимер, полученный при 12,3%-ной конверсии мономеров и имевший $\bar{M}_v = 2,5 \cdot 10^5$ при содержании 50% стирольных звеньев [251].

П. Смеси сополимеров одинаковых мономеров в различных соотношениях

п.1. Соплимеры этилена и винилацетата (I и II различного состава). Совместимы, но, вероятно, при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I—соалекс R-CH, а II—соалекс R-FH фирмы Nippon Goshei Co. [37].

п.2. Хлорированные полиэтилены (I и II различного состава). Совместимы при определенных условиях: одиночный пик механических потерь, когда I содержал 66 вес.% Cl, а II—62 или 68 вес.% Cl; несовместимы, когда I содержал 62 вес.% Cl, а II—68 вес.% Cl [252].

Примечание: температуры стеклования сополимеров близких по составу будут находиться рядом друг с другом, в этом случае даже при несовместимости полимеров может наблюдаться только один пик механических потерь.

п.3 Соплимеры изопрена и акрилонитрила (полученные при высокой конверсии мономеров). Совместимы при определенных условиях: две $T_{ст}$ у сополимера, полученного при высокой конверсии и содержащего 19,6% акрилонитрильных звеньев, одна $T_{ст}$ у сополимера, полученного при высокой конверсии и содержащего 32,5% акрилонитрильных звеньев [253].

п.4. Соплимеры бутадиена и стирола (I, II и т.д. различного состава). Совместимы при определенных условиях: однофазный раствор смеси состава 1/1 в бензине при концентрации полимеров 5%, когда I был СКС-30 (содержащий 30% стирольных звеньев), а II—СКС-10 (содержащий 10% стирольных звеньев) [99]. Двухфазная структура смесей, согласно данным динамических механических исследований и оптического механического метода, когда использовали статистические сополимеры, полученные анионной полимеризацией и отличающиеся по составу на 20% или более [254]. При использовании пяти образцов сополимеров, содержащих от 9,7 до 49,3% стирольных звеньев, 32—45% *цис*-звеньев, 40—53% *транс*-звеньев и 14—15% винильных групп, имевших $\bar{M}_w = (1,2 - 2,0) \cdot 10^5$ при $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,15 - 1,21$, а также содержащих антиоксидант, наблюдали две области стеклования в смеси I, содержащего 9,7% стирольных звеньев, и II, содержащего 49,3% стирольных звеньев; одну широкую область механических потерь в смеси III, содержащего 19,6% стирольных звеньев, и IV, содержащего 39,6% стирольных звеньев, а также в смеси I, II, III, IV с V, содержащим 29,5% стирольных звеньев, одиночный узкий пик механических потерь в смеси III, IV и V [255]. Пик механических потерь, соответствующий стеклованию II, в смесях с соотношением I/II от 1/3 до 3/1, когда I—синпол 8107 фирмы Texas-U.S. Chemical Co., содержащий 5% стирольных звеньев, а II—кралак А-ЕР фирмы U.S. Rubber Co., содержащий 85% стирольных звеньев [163]. Гетерогенная структура, согласно данным фазово-контрастной и электронной микроскопии, когда I—SBR-40, содержащий 40% стирольных звеньев, а II—SBR-10, содержащий 10% стирольных звеньев [96]. Узкий одиночный пик механических потерь и однородная структура смеси, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, когда I содержал 16% стирольных звеньев, а II—23,5% стирольных звеньев: два четких пика механических потерь и однородная структура смеси, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, когда I или II смешивали с III, содержащим 50% стирольных звеньев; один пик механических потерь, но гетеро-

генная структура, согласно данным фазово-контрастной микроскопии, у смесей I, II или III с IV, содержащим 37,5% стирольных звеньев, а также у смесей I, III и IV, II, III и IV, I, II, III и IV [102].

п.5. Соплимеры бутадиена и акрилонитрила (I и II различного состава и сополимеры, полученные при высокой конверсии мономеров). Совместимы при определенных условиях: одна $T_{ст}$ у смесей с соотношением I/II от 1/3 до 3/1, согласно данным линейной дилатометрии, когда I был СКН-18 (содержащий 18% акрилонитрильных звеньев), а II был СКН-40 (содержащий 40% акрилонитрильных звеньев) [98]. Две $T_{ст}$ у сополимеров, полученных эмульсионной полимеризацией при высокой конверсии мономеров и содержащий от 20 до 35% акрилонитрильных звеньев; одна $T_{ст}$ у образцов, содержащих более 35% акрилонитрильных звеньев [256]. Согласно температурной зависимости динамического модуля сдвига, данным ДТА и электронной микроскопии, одна $T_{ст}$ и плавление *цис*-1,4-полибутадиеновых фрагментов в хайкаре 1014, содержащем 20 вес.% акрилонитрильных звеньев, и в хайкаре 1041, содержащем 40 вес.% акрилонитрильных звеньев [257]. Две $T_{ст}$ во всех промышленных сополимерах и лабораторных образцах высокой конверсии, содержащих менее 35% акрилонитрильных звеньев [253]. Две $T_{ст}$ при содержании в промышленных сополимерах $\leq 33\%$ акрилонитрильных звеньев, но одна $T_{ст}$ при содержании этих звеньев более 33%; образцы с узким распределением по составу имели одну $T_{ст}$ даже при содержании акрилонитрильных звеньев менее 33%; две $T_{ст}$, когда смешивали два образца с узким распределением по составу; в сополимере, содержащем 20% акрилонитрильных звеньев, одна $T_{ст}$, если он был получен при конверсии мономеров до 50%, но две $T_{ст}$ при конверсии $\geq 65\%$ [258]. Один пик динамических механических и диэлектрических потерь в смесях с соотношением I/II от 1/4 до 4/1, когда I был СКН-18, а II—СКН-40 [248]. Одна $T_{ст}$ у образцов высокой конверсии, содержащих 11 или 42—63% акрилонитрильных звеньев, но две $T_{ст}$ у образцов, полученных при высокой конверсии мономеров и содержащих 20—35% акрилонитрильных звеньев [259]. Однородный раствор и прозрачная пленка, когда I и II были хайкар 1043 и хайкар 1432 фирмы Nippon Rubber Co. [37]. Одна $T_{ст}$, согласно данным дилатометрии и исследования механических потерь, в смеси состава 1/1, когда I был СКН-18 с 18% акрилонитрильных звеньев, а II—СКН-40 с 40% акрилонитрильных звеньев [101].

п.6. Соплимеры винилхлорида и винилацетата (I и II различного состава). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I и II были два любых полимера из следующих: эсулекс С, эсулекс Cl или СН-1 фирмы Shekisu Chemical Co., денка винил 1000 АК фирмы Denki Chemical Co. [37].

п.7. Соплимеры винилхлорида и метилакрилата (образцы, полученные при высокой степени конверсии). Совместимы: один пик механических потерь у образца, полученного при конверсии 100% и содержащего 59% винилхлоридных звеньев, имеющего $[\eta] = 2,37$ и гетерогенного по составу, согласно данным фракционирования [135].

п.8. Соплимеры винилхлорида и цианоэтоксизтилакрилата (образцы, полученные при высокой конверсии мономеров). Несовместимы: два пика механических потерь при конверсии 100% и содержании винилхлорида в смеси 49% [135].

п.9. Соплимеры стирола и метилакрилата (образцы, полученные при высокой конверсии мономеров). Совместимы: один пик механических потерь у образца, полученного при конверсии 100% и содержащего 55% стирольных звеньев, имеющего $[\eta] = 2,40$ и гетерогенного по составу, согласно данным фракционирования [135].

п.10. Сополимеры стирола и метилметакрилата (образцы, полученные при высокой конверсии мономеров). Вероятно совместимы при определенных условиях: мутная пленка из образца, полученного при высокой конверсии мономеров, но один пик механических потерь [170].

п.11 Сополимер стирола и акрилонитрила (I, II и III различного состава или полученные при высокой конверсии мономеров). Совместимы при определенных условиях: разделение на фазы в отсутствие растворителя, когда I и II отличались содержанием акрилонитрильных звеньев на 3,5—4,5%; разделение на фазы раствора в бутаноне-2 при концентрации полимеров 40%, когда I и II отличались содержанием акрилонитрильных звеньев на 8—9,5%; разделение на фазы 20%-ного раствора смеси в бутаноне-2, когда I и II отличались содержанием акрилонитрильных звеньев на 10—13% и когда \bar{M}_n всех полимеров находилось в пределах от $8 \cdot 10^4$ до $1,1 \cdot 10^5$, \bar{M}_w — от $1,4 \cdot 10^5$ до $1,70 \cdot 10^6$, \bar{M}_w/\bar{M}_n изменялось от 1,3 до 2,0, а соотношение I/II во всех смесях составляло 1/1; добавление к смесям сополимера промежуточного состава не приводило к общей совместимости [260]. Когда I, II и III имели $\bar{M}_n = (8,0—11,0) \cdot 10^4$, $\bar{M}_w = (1,4—1,7) \cdot 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,3—2,0$ и когда два из трех сополимеров отличались содержанием акрилонитрильных звеньев более чем на 13,4%, происходило разделение на фазы раствора смеси состава I/II/III = 1/1/1 в бутаноне-2 при концентрации полимеров 25%; разделение на фазы раствора смеси тех же сополимеров в бутаноне-2 при общей концентрации полимеров 25% и при концентрации каждого из них: 4,2% I, 16,6% II и 4,2% III, когда I и II отличались содержанием акрилонитрильных звеньев более чем на 19,4% и даже когда II имел промежуточный состав между I и III [260]. Сополимеры, полученные при полимеризации азеотропной смеси мономеров, имели одну $T_{ст}$ согласно данным ДСК и динамических механических исследований на крутильном маятнике; сополимер, полученный полимеризацией смеси мономеров, содержащий 28% акрилонитрила, при 50°C имел одну $T_{ст}$ при конверсии 57% и две $T_{ст}$ при конверсии 79%; две $T_{ст}$ у смеси сополимеров с одной $T_{ст}$ при их соотношении 1/1, когда I содержал 24,5%, а II — 31% акрилонитрильных звеньев [261].

п.12. Сополимеры стирола и малеиновой кислоты (I и II различного состава). Вероятно совместимы при определенных условиях: гомогенный раствор и прозрачная пленка, когда I — стайрит CM-2, а II — стайрит CM-3 фирмы Daido Co. [37].

п.13. Сополимеры стирола, акрилонитрила и α -метилстирола (I и II различного состава). Совместимы при определенных условиях: исследовали смеси сополимеров со следующим соотношением компонентов стирол/акрилонитрил/ α -метилстирол: 65/20/15 (сополимер № 2), 60/25/15 (№ 3), 55/30/15 (№ 4), 76/24/0 (№ 15), 70/25/5 (№ 16), 5/30/65 (№ 17), 0/31/69 (№ 18); прозрачные пленки были получены из смесей сополимеров 2 + 3, 4 + 3, 15 + 3, 16 + 3, 17 + 3, 18 + 3, 15 + 16, 15 + 17, 15 + 18, 16 + 17, 16 + 18, 17 + 18, а также 15 + 16 + 17 + 18. Мутная пленка была получена из смеси 2 + 4 [262].

п.14. Сополимеры метилакрилата и метилметакрилата (МА — ММА) (I и II различного состава). Совместимы при определенных условиях: исходя из мутности пленки как критерия разделения на фазы было показано, что минимальная $\Delta m_{МА}$ между I и II для разделения их на фазы изменяется от 28 мол.%, когда сополимер с наименьшим содержанием ММА-звеньев I содержит 0% этих звеньев, до 48 мол.%, когда I содержит 40% ММА-звеньев при степени полимеризации 700; $\Delta m_{МА}$ изменяется от 20 до 28 мол.%, когда I содержит 0-40% ММА-звеньев, и до 35 мол.%, когда I содержит 58% ММА-звеньев при степени полимеризации 3000 [263].

п.15. Сополимеры этилакрилата и метилметакрилата (ЭА-ММА) (I и II различного состава). Совместимы при определенных условиях: исходя из мутности пленки как критерия разделения на фазы было показано, что $\Delta m_{МА}$ между I и II для их разделения на фазы изменяется от 20 до 27%, когда в сополимере с наименьшим содержанием ММА-звеньев содержание этих звеньев составляло 0-60% [263].

п.16. Сополимеры этилакрилата и метакриловой кислоты (I и II различного состава). Несовместимы: разделение на фазы метанольного раствора с концентрацией полимеров 10—20 г/дл при 25°C, когда I содержал 47% ЭА-звеньев, имел $\bar{M}_v \approx 9 \cdot 10^5$, а II содержал 72% ЭА-звеньев и имел $\bar{M}_v \approx 10^6$; натриевые соли I и II образовывали мутные растворы в воде при их концентрации 20 г/дл [185].

п.17. Сополимеры бутилакрилата и метилметакрилата (БА-ММА) (I и II различного состава, а также сополимеры, полученные при высокой конверсии мономеров). Совместимы при определенных условиях: при исследовании смесей сополимеров I и II, содержащих в сумме 50% ММА-звеньев, было установлено, что пленки из них становились мутными, когда $\Delta m_{МА}$ между I и II $\geq 13\%$; было обнаружено более одной фазы при $\Delta m_{МА} \geq 10\%$; согласно температурной зависимости модуля потерь при сдвиге (крутильный маятник) две $T_{ст}$ при $\Delta m_{МА} = 20\%$; обнаружено разделение на фазы сополимеров при степени полимеризации 2000, но не обнаружено при степени полимеризации 600 [264]. Когда I и II были сополимерами, полученными при конверсии мономеров 8-10%, пленки из них становились мутными, если $\Delta m_{МА}$ составляла 17 мол.% при содержании ММА-звеньев 65% в сополимере с наименьшим их количеством и если $\Delta m_{МА}$ составляла 25 мол.% при содержании ММА-звеньев 20% в аналогичном сополимере при степени полимеризации 700; $\Delta m_{МА}$ изменялась от 10 мол.%, когда I содержал 82% ММА-звеньев, до 22 мол.%, когда I содержал 8% ММА-звеньев при степени полимеризации 3000; $\Delta m_{МА}$ изменялась от 8 мол.%, когда I содержал 82% ММА-звеньев, до 18 мол.%, когда I содержал 10% ММА-звеньев при степени полимеризации 4000; наличие двух фаз на электронных микрофотографиях мутных пленок; две $T_{ст}$ согласно данным исследования на крутильном маятнике, у мутных пленок; полимер, полученный при высокой конверсии мономеров и содержащий 50% ММА-звеньев, был прозрачным при степени полимеризации менее 1000, но был мутным и гетерогенным, согласно данным динамических механических исследований, при степени полимеризации 2000 [263].

п.18. Сополимеры метилметакрилата и бутилметакрилата (ММА-БМА) (I и II различного состава). Совместимы при определенных условиях: исходя из мутности пленки как критерия разделения на фазы было показано, что минимальная $\Delta m_{МА}$ между I и II для разделения их на фазы изменялась от 30%, когда сополимер I с наименьшим содержанием ММА-звеньев содержал 0% этих звеньев, до 20%, когда I содержал 70% ММА-звеньев при степени полимеризации 3000 или 5000 [263].

п.19. Сополимеры метилметакрилата и метакриловой кислоты (ММА-МАК) (I и II различного состава). Должны быть совместимы при определенных условиях: разделение на фазы раствора в диметилформамиде при концентрации сополимеров 10 и 15 г/дл при 25°C, но однофазный раствор в диметилсульфоксиде при концентрации сополимеров 20 г/дл, когда I содержал 47% ММА-звеньев и имел $\bar{M}_v \approx 5 \cdot 10^5$, а II содержал 72% ММА-звеньев и имел $\bar{M}_v \approx 5 \cdot 10^5$; растворы натриевых солей распадаются на фазы при концентрации полимеров 12 г/дл [129].

ЛИТЕРАТУРА

1. Krause S., J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., C7, 251 (1972).
2. Flory P.J., Principles of Polymer Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
3. Tompa H., Polymer Solutions, Butterworth, London, 1956.
4. Bohn L., Kolloid Z. A. Polym., 213, 55 (1966); Rubber Chem. Technol., 41, 495 (1968).
5. Fettes E.M., MacLay W.N., J. Appl. Polym. Sci. Symp., 7, 3 (1968).
6. Voorn M.J., Fortschr. Hochpolym. Forsch., 1, 192 (1959).
7. Friese K., Plaste Kaut., 12, 90 (1965).
8. Friese K., Plaste Kaut., 13, 65 (1966).
9. Thinius K., Plaste Kaut., 15, 164 (1968).
10. Gerrens H., Chem. Ind. Tech., 39, 1053 (1967).
11. Smieder K., in: "Kunststoffe", R. Nitsche, K. A. Wolf, eds., vol. 1, Structure and Physical Behaviour of Plastics, Springer Verlag, Berlin, 1962, p. 79.
12. Corish P.J., Powell B.D.W., Rubber Chem. Technol., 47, 481 (1974).
13. Tlusta H., Zelinger J., Chem. Listy, 65, 1143 (1971).
14. Pazonyi T., Dimitrov M., Magyar Kem. Lapja, 7, 335 (1963); Rubber Chem. Technol., 40, 1119 (1967).
15. Кулезнёв В.Н., Крохина Л.С., Усп. хим., 42, 1278 (1973).
16. Grosse G., Friese K., unpublished work, quoted in Friese [7].
17. Воюцкий С.С., Зайончковский А.Д., Резникова Р.А., Коллоидный ж., 18, 515 (1956).
18. Zelinger J., Heidingsfeld V., Sb. Vys. Šk. chem. Technol. Praze, Org. Technol., 9, 63 (1966).
19. Williamson G.R., Wright B., J. Polym. Sci., Part A3, 3885 (1965).
20. Feldman D., Rusu M., Eur. Polym. J., 6, 627 (1970).
21. Hugelin C., Dondos A., Makromol. Chem., 126, 206 (1969).
22. Гуль В.Е., Пенская Е.А., Кулезнёв В.Н., Коллоидный ж., 27, 31 (1965).
23. Schnecko H., Caspari R., Kaut. Gummi Kunst., 25, 309 (1972).
24. Кулезнёв В.Н., Конюх И.В., Виноградов Г.В., Димитриева И.П., Коллоидный ж., 27, 540 (1965).
25. Резникова Р.А., Зайончковский А.Д., Воюцкий С.С., Коллоидный ж., 15, 108 (1953).
26. Резникова Р.А., Воюцкий С.С., Зайончковский А.Д., Коллоидный ж., 16, 204 (1957).
27. Кулезнёв В.Н., Клыкова В.Д., Чернин Е.И., Евреинов Ю.В., Коллоидный ж., 37, 267 (1975).
28. Vasile C., Asandei N., Schneider A., Rev. Roum. Chim., 11, 1247 (1966).
29. Vasile C., Sandru F., Schneider I.A., Asandei N., Makromol. Chem., 110, 20 (1967).
30. Алексеенко В.И., Высокомолек. соед., 2, 1779 (1960).
31. Кулезнёв В.Н., Игошева К.М., Высокомолек. соед., 4, 1858 (1962).
32. Чиркова Н.В., Энштейн В.Г., Захаров Н.Д., Коллоидный ж., 32, 912 (1970).
33. Vasile C., Schneider I.A., Eur. Polym. J., 9, 1063 (1973).
34. Hughes L.J., Brown G.L., J. Appl. Polym. Sci., 5, 580 (1961).
35. Shultz A.R., Beach B.M., Macromolecules, 7, 901 (1974).
36. Friese F., Plaste Kauf., 15, 646 (1968).
37. Kosai K., Higashino T., Nippon Setchaku Kyokai Shi, 11, 2 (1975).
38. Bank M., Leffingwell J., Thies C., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 10, 622 (1969); Macromolecules, 4, 43 (1971).

39. Sperling L.H., Taylor D.W., Kirkpatrick M.L., George H.F., Bardman D.R., J. Appl. Polym. Sci., 14, 73 (1970).
40. Kwei T.K., Nishi T., Roberts R.F., Macromolecules, 7, 667 (1974).
41. Nishi T., Kwei T.K., Polymer, 16, 285 (1975).
42. Ichihara S., Komatsu A., Hata T., Polym. J., 2, 640 (1971).
43. Stoelting J., Karasz F.E., MacKnight W.J., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 10, 628 (1969); Polym. Eng. Sci., 10, 133 (1970).
44. Purcell A., Thies C., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 9, 115 (1968).
45. Yoshimura N., Fujimoto K., Nippon Gomu Kyokaishi, 41, 161 (1968); Rubber Chem. Technol., 42, 1009 (1969).
46. Silberberg A., Kuhn W., Nature (London), 170, 450 (1952).
47. Silberberg A., Kuhn W., J. Polym. Sci., 13, 21 (1954).
48. Burkhardt F., Majer H., Kuhn W., Helv. Chim. Acta, 43, 1192 (1960).
49. Shultz A.R., Gendron B.M., J. Appl. Polym. Sci., 16, 461 (1972).
50. Zlatkevich L.Y., Nikolskii V.G., Rubber Chem. Technol., 46, 1210 (1973).
51. Welygan D.G., Burns C.M., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 11, 339 (1973).
52. Koningsveld R., Kleintjens L.A., Schoffeleers H.M., Pure Appl. Chem., 39, 1 (1974).
53. Sundquist B.E., Oriani R.A., J. Chem. Phys., 36, 2604 (1962).
54. Nishi T., Wang T.T., Kwei T.K., Macromolecules, 8, 227 (1975).
55. Berek D., Lath D., Dardović V., J. Polym. Sci., C 16, 659 (1967).
56. Krause S., unpublished work.
57. Koningsveld R., Chermin H.A.G., Gordon M., Proc. Roy. Soc., A319, 331 (1970).
58. Scott R.L., J. Chem. Phys., 17, 279 (1949).
59. Tompa H., Trans. Faraday Soc., 45, 1142 (1949).
60. Flory P.J., J. Chem. Phys., 9, 660 (1941).
61. Flory P.J., J. Chem. Phys., 10, 51 (1942).
62. Huggins M.L., J. Chem. Phys., 9, 440 (1941).
63. Huggins M.L., Ann. N. Y. Acad. Sci., 43, 1 (1942).
64. Zeman L., Patterson D., Macromolecules, 5, 513 (1972).
65. Hsu C.C., Prausnitz J.M., Macromolecules, 7, 320 (1974).
66. Koningsveld R., Chem. Zvest., 26, 263 (1972).
67. Koningsveld R., Kleintjens L.A., Macromol. Chem., 8, 197 (1973) (supplement to Pure Appl. Chem.).
68. Scott R.L., J. Polym. Sci., 9, 423 (1952).
69. Hildebrand J.H., Scott R.L., The Solubility of Nonelectrolytes, 3rd ed. Van Nostrand — Reinhold, Princeton, New Jersey, 1950; reprinted, Dover, New York, 1964.
70. Hildebrand J.H., Scott R.L., Regular Solutions Prentice — Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1962.
71. Krause S., Smith A.L., Duden M.G., J. Chem. Phys., 43, 2144 (1965).
72. Prigogine I., The Molecular Theory of Solutions, Wiley (Interscience), New York, 1959.
73. Flory P.J., Eichinger B.E., Orwoll R.A., Macromolecules, 1, 287 (1968).
74. McMaster L.P., Macromolecules, 6, 760 (1973).
75. Biroš J., Zeman L., Patterson D., Macromolecules, 4, 30 (1971).
76. Slonimskii G.L., J. Polym. Sci., 30, 625 (1958).
77. Струминский Г.В., Слонимский Г.Л., ЖФХ, 30, 1941 (1956).
78. Dobry A., Boyer-Kawenoki F., J. Polym. Sci., 2, 90 (1947).

79. Peterson R. J., Corneliussen R. D., Rozelle L. T., Polym. Prep. Amer. Chem. Soc. Div. Polym., Chem., **10**, 385 (1969).
80. Tiger A. A., Scholokhovitch T. L., Bessonov Y. S., Eur. Polym. J., **11**, 321 (1975).
81. Vasile C., Toon S., Asandei N., Schneider I. A., Angew. Makromol. Chem., **6**, 24 (1969).
82. Лунатов С. М., Коллоидный ж., **22**, 639 (1960).
83. Van Eijnsbergen J. F. H., Chim. Peintures, **4**, 253 (1941).
84. Cates D. M., White H. J., Jr., J. Polym. Sci., **20**, 155 (1956).
85. Калинина Л. Е., Алексеенко В. И., Воюцкий С. С., Коллоидный ж., **18**, 691 (1956).
86. Калинина Л. Е., Алексеенко В. И., Воюцкий С. С., Коллоидный ж., **18**, 180 (1956).
87. Kawai T., Kogyo Kagaku Zasshi, **59**, 779 (1956).
88. Kargin V. A., J. Polym. Sci., **C4**, 1601 (1963).
89. Brode G. L., Koleske J. V., J. Macromol. Sci., Chem., **A6**, 1109 (1972).
90. Алексеенко В. И., Мишустин Н. И., Воюцкий С. С., Коллоидный ж., **17**, 3 (1955).
91. Алексеенко В. И., Мишустин Н. И., Высокомолек. соед., **1**, 1593, (1959).
92. Калинина Л. Е., Алексеенко В. И., Воюцкий С. С., Коллоидный ж., **119**, 51 (1957).
93. Wool J., Chim. Peintures, **4**, 134 (1941).
94. Азимова Р. М., Козлов П. В., Каргин В. А., Вторыгин С. М., Высокомолек. соед., **4**, 554 (1962).
95. Gesner B. D., Encycl. Polym. Sci. Technol., **10**, 694 (1969).
96. Walters M. H., Keyte D. N., Rubber Chem. Technol., **38**, 62 (1965).
97. Ecker R., Kaut. Gummi Kunstst., **9**, 153 (1956); Rubber Chem. Technol., **30**, 200 (1957).
98. Бартенев Г. М., Конгаров Г. С., Высокомолек. соед., **2**, 1962, (1960).
99. Слонимский Г. Л., Комская Н. Ф., ЖФХ, **30**, 1746 (1956).
100. Marsh P. A., Voet A., Price L. D., Rubber Chem. Technol., **40**, 359 (1967).
101. Corish P. J., Rubber Chem. Technol., **40**, 324 (1967).
102. Livingston D. I., Rongone R. L., Proc. Int. Rubber Technol. Conf., 5th Brighton (May 1967), p. 337 (Pub. 1968).
103. Марец А. И., Сидорович Е. А., Механика полимеров, **1**, № 5, 85 (1965).
104. Fujimoto K., Yoshimiya N., Nippon Comu Kyokaishi, **38**, 284 (1965); Rubber Chem. Technol., **41**, 669 (1968).
105. Бубен Н. Я., Гольданский В. И., Златкевич Л. Я., Никольский В. Г., Раевский В. Г., Высокомолек. соед., **A9**, 2275 (1967).
106. Marsh P. A., Voet A., Price L. D., Rubber Chem. Technol., **41**, 344 (1968).
107. McIntyre D., Rounds N., Campos-Lopez E., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **10**, 531 (1969).
108. Кулезнёв В. Н., Крохина Л. С., Оганесов Ю. Г., Златен Л. М., Коллоидный ж., **33**, 98 (1971).
109. Англ. пат., 857507 (29/XII 1960), E. I. du Pont de Nemours & Co. О. (1962), 19035.
110. Bristow G. M., J. Appl. Polym. Sci., **2**, 120 (1959).
111. Mladenov I., Nikolinski P., Vassileva S., C. R. Acad. Bulgare Sci., **16**, 837 (1963).
112. Догадкин Б. А., Кулезнёв В. Н., Пряхина С. Ф., Коллоидный ж., **21**, 161 (1959).
113. Sleijpen J. W. A., Pijpers M. F. J., Booiij H. C., unpublished results, quoted in Koningsveld et al. [52].
114. Ajroldi G., Gatta G., Gugelmetto P. D., Rettore R., Talamini G. P., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **11**, 357 (1970).

115. Ajroldi G., Gatta G., Gugelmetto P. D., Rettore R., Talamini G. P., Adv. Chem. Ser., **99**, 119 (1971).
116. McGrath J. E. and Matzner M., пат. США, 3798289 (19/III 1974).
117. Breurs W., Hild W., Wolff H., Burmeister W., Hoyer H., Plaste Kaut., **1**, 170 (1954).
118. Manabe S., Murakami R., Takayanagi M., Uemura S., Int. J. Polym. Mater., **1**, 47 (1971).
119. Matsuo M., Nozaki C., Jyo Y., Polym. Eng. Sci., **9**, 197 (1969).
120. Fuchs O., Angew. Makromol. Chem., **1**, 29 (1967).
121. Kern R. J., J. Polym. Sci., **33**, 524 (1958).
122. Schneider I. A., Vasile C., Eur. J. Polym. J., **6**, 695 (1970).
123. Schneider I. A., Vasile C., Eur. Polym. J., **6**, 687 (1970).
124. Kern R. J., Slocombe R. J., J. Polym. Sci., **15**, 183 (1955).
125. Buchdahl R., Nielsen L. E., J. Polym. Sci., **15**, 1 (1955).
126. Wolf K. A., J. Polym. Sci., **C4**, 1626 (1963).
127. Разинская И. Н., Видякина Л. Л., Радбиль Т. И., Штаркман Б. П., Высокомолек. соед., **A14**, 968 (1972).
128. Schurer J. W., DeBoer A., Challa G., Polymer, **16**, 201 (1975).
129. Koleske J. V., Lunberg R. D., J. Polym. Sci., **A-27**, 795 (1969).
130. Feldman D., Rusu M., Bul. Inst. Politeh. Iasi, **18**, 105 (1972).
131. Feldman D., Rusu M., J. Polym. Sci. Symp. No. 42, p. 639 (1973).
132. Резникова Р. А., Зайончковский А. Д., Воюцкий С. С., Ж. техн. физ., **15**, 1045 (1955).
133. Takayanagi M., Harima H., Iwata Y., Met. Faculty Eng. Kyushu Univ., **23**, 1 (1963).
134. Wolff H., Plaste Kaut., **4**, 244 (1957).
135. Nielsen L. E., J. Am. Chem. Soc., **75**, 1435 (1953).
136. Оганесов Ю. Г., Осипчук В. С., Миндияров К. Г., Раевский В. Г., Воюцкий С. С., Высокомолек. соед., **A11**, 896 (1969).
137. Zakreowski G. A., Polymer, **14**, 347 (1973).
138. Айвазов А. Б., Миндияров К. Г., Зеленов Ю. В., Оганесов Ю. Г., Раевский В. Г., Высокомолек. соед., **B12**, 10 (1970).
139. Shur Y. J., Ranby B., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2143 (1975).
140. Dimitrova D., Aivazov A., Zelenev Y., God. Vissh. Khim. Tekhnol. Inst., Burgas. Bulg., **8**, 57 (1971).
141. Алексеенко В. И., Мишустин Н. И., Коллоидный ж., **18**, 257 (1956).
142. Hammer C. F., Macromolecules, **4**, 69 (1971).
143. Feldman D., Rusu M., Eur. Polym. J., **10**, 41 (1974).
144. Elmquist C., Svanson S. E., Eur. Polym. J., **11**, 789 (1975).
145. Shur Y. J., Ranby B., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1337 (1975).
146. Hardt D., Brit. Polym. J., **1**, 225 (1969).
147. Rånby B. G., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **51**, 89 (1975).
148. Marcincin K., Ramonov A., and Pollak V., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 2239 (1972).
149. Hickman J. J., Ikeda R. M., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **11**, 1713 (1973).
150. Bauer R. G., Guilloid M. S., Adv. Chem. Ser., **142**, 231 (1975).
151. Kenney J. F., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **14**, 123 (1976).
152. Koningsveld R., Staverman A. J., Kolloid Z. Z. Polym., **220**, 31 (1967).
153. Мартынов М. А., Южин В. М., Малушин А. И., Ткаченко Г. Ф., Пласт. массы, **10**, 12 (1965).
154. Бубен Н. Я., Гольданский В. И., Златкевич Л. Ю., Никольский В. Г., Раевский В. Г., ДАН СССР, **162**, 37 (1965).
155. Paxton T. R., J. Appl. Polym. Sci., **7**, 1499 (1963).
156. Allen G., Gee G., Nicholson J. P., Polymer, **1**, 56 (1960).

157. Kruse R. L., Adv. Chem. Ser., **142**, 141 (1975).
158. Welygan D. G., Burns C. M., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 521 (1974).
159. Angelo R. J., Ikeda R. M., Wallack M. L., Polymer, **6**, 141 (1965).
160. Turley S. G., J. Polym. Sci., **C1**, 101 (1963).
161. Caspary R., Kautschuk Gummi Kunst., **25**, 249 (1972).
162. Fujimoto K., Yoshimura N., Nippon Gomu Kyokaishi, **39**, 919 (1966).
163. deDekker H. K., Sabatine D. J., Rubber Age, **99** (4), 73 (1967).
164. Kleintjens L. A., unpublished results, quoted in Konningsveld et al. [52].
165. Sakurada I., Nakajima A., Aoki H., J. Polym. Sci., **35**, 507 (1969).
166. Fuchs O., Makromol. Chem., **90**, 293 (1966).
167. Lunamov C. M., Коллоидный ж., **22**, 637 (1960).
168. Fuchs O., Angew. Makromol. Chem., **6**, 79 (1969).
169. Mladenov I., Nikolinski P., Gul V., Petrov N., C. R. Acad. Sci. Bulgare, **14**, 615 (1961).
170. Jenckel E., Herwig H. U., Kolloid Z., **148**, 57 (1956).
171. Akiyama S., Bull. Chem. Soc. Jpn., **45**, 1381 (1972).
172. Akiyama B., Inaba N., Kaneko R., Chem. High Polym. Jpn., **26**, 529 (1969).
173. Clampitt B. H., Polym. Eng. Sci., **14**, 827 (1974).
174. Hyde A. J., Tanner A. G., J. Colloid Interface Sci., **28**, 179 (1968).
175. Кулезнёв В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А., Коллоидный ж., **31**, 853 (1969).
176. Boyer R. F., Spencer R. S., J. Appl. Phys., **15**, 398 (1944).
177. Shaw M. T., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 449 (1974).
178. Molau G. E., J. Polym. Sci., **A3**, 1267 (1965).
179. Baer M., J. Polym. Sci., **A2**, 417 (1964).
180. Black P., Worsfold D. J., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2307 (1974).
181. Dunn D. J., Krause S., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **12**, 591 (1974).
182. Robeson L. M., Matzner M., Fetters L. J., McGrath J. E., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L. H. Sperling, ed., Lenum, New York, 1974, p. 281.
183. Schelten J., Schamitz W., Ballard D. G. H., Longman G. W., Rayner M. G., Wignall G. D., Prepr. Int. Microsymp. Crystall. Fusion Polym. Louvain-la-Neuve, June 8—11, p. 1 (1976).
184. Kern R. J., J. Polym. Sci., **21**, 19 (1956).
185. Hughes L. J., Brit. G. E. J. Appl. Polym. Sci., **5**, 337 (1961).
186. Huelck V., Thomas D. A., Sperling L. H., Macromolecules, **5**, 340, 348 (1972).
187. Diamon H., Okitsu H., Kumanotani J., Polym. J., **7**, 460 (1975).
188. Stockmayer W. H., Stanley H. E., J. Chem. Phys., **18**, 153 (1950).
189. Hong S. D., Burns C. M., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 995 (1971).
190. Kuhn R., Cantow H. J., Burchard W., Angew. Makromol. Chem., **2**, 157 (1968).
191. Kuhn R., Cantow H. J., and Burchard W., Angew. Makromol. Chem., **2**, 146 (1968).
192. Yuen H. K., Kinsinger J. B., Macromolecules, **7**, 329 (1974).
193. Cuddihy E., Moacanin J., and Rembaum A., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 1385 (1965).
194. Bank M., Jeffingwell J., Thiess C., J. Polym. Sci., **A2**, 1097 (1972).
195. Cizek E. P., пат. США, 383435 (14/V 1968), assigned to General Electric Co.
196. Karasz F. E., MacKnight W. J., Stoelting J., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **11**, 357 (1970).
197. MacKnight W. J., Stoelting J., Karasz F. E., Adv. Chem. Ser., **99**, 29 (1971).
198. Stallings R. L., Hopfenberg H. B., Stannett V., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **41**, 23 (1973).
199. Prest W. M., Jr., and Porter R. S., J. Polym. Sci., **A-2**, **10**, 1639 (1972).

200. Bair H. E., Polym. Sci. Eng., **10**, 247 (1970).
201. Shultz A. R., Gendron B. M., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **14**, 571 (1973).
202. Okazawa T., Macromolecules, **8**, 371 (1975).
203. Buchdahl R., Nielsen L. E., J. Appl. Phys., **21**, 482 (1950).
204. Merz E. H., Claver G. C., Baer M., J. Polym. Sci., **22**, 325 (1956).
205. Bauer P., Hennig J., Schreyer G., Angew. Makromol. Chem., **11**, 145 (1970).
206. Krause S., Roman N., J. Polym. Sci., **A3**, 1631 (1965).
207. Miyamoto T., Inagaki H., Polym. J., **1**, 46 (1970).
208. Liquori A. M., DeSantis Savino M., D'Alagni M., J. Polym. Sci., **B4**, 943 (1966).
209. Bauer R. G., Bletso N. C., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Chem., **10**, 632 (1969).
210. Bailey F. E., Lundberg R. D., Callard R. W., J. Polym. Sci., Part **A2**, 845 (1964).
211. Smith K. L., Winslow A. E., Peterson D. E., Ind. Eng. Chem., **51**, 1361 (1959).
212. Néel J., Seville B., C. R. Acad. Sci. Paris, **250**, 1052 (1960).
213. Fuoss R. M., Sadek H., Science, **110**, 552 (1949).
214. Noland J. S., Hsu N. N., Saxon R., Schmitt J. M., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **11**, 355 (1970).
215. Paul D. R., Altamirano J. O., Adv. Chem. Ser., **142**, 371 (1975).
216. Noland J. S., Hsu N. N. C., Saxon R., Schmitt J. M., Adv. Chem. Ser., **99**, 15 (1971).
217. Kuhn R., Cantow H. J., Liang S. B., Angew. Makromol. Chem., **18**, 93 (1971).
218. Ramaswamy V., Weber H. P., Appl. Opt., **12**, 1581 (1973).
219. Stein D. J., Jung R. H., Illers K. H., Hendus H., Angew. Makromol. Chem., **36**, 89 (1974).
220. McMaster L. P., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **15**, 254 (1974); Adv. Chem. Ser., **142**, 43 (1975).
221. Jung R. H., Stein D. J., Prepr. IUPAC Symp. Aberdeen No. G10, p. 411 (1973).
222. Imken R. L., Paul D. R., Barlow J. W., Polym. End. Sci., **16**, 593 (1976).
223. Охрименко И. С., Дьяконова Е. Б., Высокомолек. соед., **6**, 1891 (1964).
224. Дьяконова Е. Б., Охрименко И. С., Ефремов И. Ф., Высокомолек. соед., **7**, 1016 (1965).
225. Дистлер Г. И., Дьяконова Е. Б., Ефремов И. Ф., Кортукова Ю. И., Охрименко И. С., Ситников П. С., Высокомолек. соед., **8**, 1737 (1966).
226. Piloz A., Decroix J. Y., May J. F., Angew. Makromol. Chem., **44**, 77 (1975).
227. Allen G., Gee G., Nicholson J. P., Polymer, **2**, 8 (1961).
228. Гуревич Е. С., Фрост А. М., Лакокрасочные материалы и их применение, № 3, 11 (1961).
229. Aslzadyan V. S., Zelenev Y. V., Kabalvan Y. K., Plaste Kaut., **22**, 717 (1975).
230. Ovspeyan M. E., Gevorkyan A. V., Satarov A. S., Simonyan L. K., Collect. Czech. Chem. Commun., **38**, 1764 (1973).
231. Зверев М. П., Бычков Р. А., Конкин А. А., Высокомолек. соед., **B11**, 438 (1969).
232. Rembaum A., Moacanin J., Cuddihy E., J. Polym. Sci., **C4**, 529 (1963).
233. Moacanin J., Cuddihy E., Rembaum A., Adv. Chem. Ser., **48**, 159 (1965).
234. Karasz F. E., MacKnight W. J., Tkacik J. J., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **15**, 415 (1974).
235. Cypryk J., Laczowski M., Piechuchi S., Faserforsch. Textiltech., **14**, 265 (1963).
236. Rastogi A. K., Pierre L. E. St., J. Colloid Interface Sci., **31**, 168 (1969).
237. Booth C., Pickles C. J., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **11**, 595 (1973).
238. Shultz A. R., Gendron B. M., J. Polym. Sci. Symp., **43**, 89 (1973).
239. Seefried C. G., Jr., Koleske J. V., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **13**, 851 (1975).

240. Goldberg E. P., J. Polym. Sci., C4, 707 (1963).
241. Powers P. O., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 15 (2), 528 (1974).
242. Meltzer T. H., Dermody W. J., Tobolsky A. V., J. Appl. Polym. Sci., 8, 765 (1964).
243. Leffingwell J., Thies C., Gertzman H., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 14, 596 (1973).
244. Floyd K. L., Brit. J. Appl. Phys., 3, 373 (1952).
245. Robeson L. M., private communication, March 19, 1971; quoted in [177].
246. Nohara S., Kobunshi Kagaku, 12, 47 (1955).
247. Schwarcz A., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 12, 1195 (1974).
248. Зеленец Ю. В., Бартнев Г. М., Высокомолек. соед., 6, 1047 (1964).
249. Frisch K. C., Klemperer D., Migdal S., Frisch H. L., Ghiradella H. Polym. Eng. Sci., 14, 76 (1974).
250. Алексеев В. И., Мишустин Н. И., ЖФХ, 33, 757 (1959).
251. Riess G., Kohler J., Tournut C., Banderet A., Makromol. Chem., 101, 58 (1967).
252. Oswald H. J., Kubu E. T., SPE Trans., 3, 168 (1963).
253. Jorgensen A. H., Chandler L. A., Collins E. A., Rubber Chem. Technol., 46, 1087 (1973).
254. Kraus G., Rollman K. W., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 11, 377 (1970).
255. Kraus G., Rollman K. W., Adv. Chem. Ser., 99, 189 (1971).
256. Changler L. A., Collins E. A., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 9, 1416 (1968).
257. Cheng F. S., Kardos J. L., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 10, 615 (1969).
258. Ambler M. R., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 11, 1505 (1973).
259. Chandler L. A., Collins E. A., J. Appl. Polym. Sci., 13, 1585 (1969).
260. Molau G. E., J. Polym. Sci., B3, 1007 (1965).
261. Landi V. R., Rubber Chem. Technol., 45, 222 (1972).
262. Slocumbe R. J., J. Polym. Sci., 26, 9 (1957).
263. Kollinsky F., Markert G., Makromol. Chem., 121, 117 (1969).
264. Kollinsky F., Markert G., Adv. Chem. Ser., 99, 175 (1971).
265. Olabisi O., Macromolecules, 8, 316 (1975).
266. Bareš J., Pegoraro M., J. Polym. Sci., A-29, 1287 (1971).
267. Schneier B., J. Appl. Polym. Sci., 17, 3175 (1973).
268. Polymer Handbook, J. Brandrup, E. H. Immergut, eds. 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1975.
269. Шварц А. Г., Коллоидный ж., 18, 755 (1956).
270. Шварц А. Г., Чефранова Е. К., Иоткоковская Л. А., Коллоидный ж., 32, 603 (1970).
271. Gardon J. L., Encycl. Polym. Sci. Technol., 3, 833 (1965).
272. Burrell H., Encycl. Polym. Sci. Technol., 12, 618 (1970).
273. Burrell H., J. Paint Technol., 40, 197 (1968).
274. Utracki L. A., J. Appl. Polym. Sci., 16, 1167 (1972).
275. Gardon J. L., J. Paint Technol., 38, 43 (1966).
276. Barton A. F. M., Chem. Rev., 75, 731 (1975).
277. Hansen C., Beerbower A., Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 2nd ed. 1971. Suppl., p. 889.
278. Small P. A., J. Appl. Chem., 3, 71 (1953).
279. Hoy K. L., J. Paint Technol., 42, 76 (1970).
280. Schneier B., J. Polym. Sci. Lett. Ed., 10, 245 (1972).
281. Cowie J. M. G., Polymer, 10, 708 (1969).

ГЛАВА 3

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

И. Санчес

Isaac C. Sanchez, Materials Research Laboratory

and Department of Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts,
Amherst, Massachusetts

I. ВВЕДЕНИЕ

С 1960 г. в термодинамике растворов полимеров было получено два особенно важных результата: один из них экспериментальный, другой — теоретический. Фримен и Роулинсон [1] экспериментально установили, что растворы многих углеводородных полимеров в углеводородных растворителях при высоких температурах претерпевают фазовое разделение. Эти растворы неполярных полимеров обнаруживают нижнюю критическую температуру смешения (НКТС), т.е. критическое явление, довольно редко встречающееся для растворов низкомолекулярных соединений. На основании этих результатов был сделан вывод, что появление НКТС в растворах полимеров должно быть связано с большим различием в размерах молекул полимера и растворителя. Вскоре после того, как было установлено, что явление НКТС широко распространено для растворов полимеров, Флори с сотр. [2—5] разработал новую теорию растворов, в которой свойства чистых компонентов рассматриваются на основе «уравнения состояния». В этой новой теории растворов, которую дальше мы будем называть теорией Флори, показано, что термодинамические свойства смесей зависят от термодинамических свойств чистых компонентов. В частности, появление НКТС можно объяснить различием уравнений состояния полимера и растворителя. Патерсон [6—9], используя общую теорию соответственных состояний, развитую Пригожиным с сотр. [10], также показал, что явление НКТС обусловлено различием свойств полимера и растворителя. Старая теория Флори—Хаггинса [11], в которой не рассматриваются уравнения состояния чистых компонентов, совершенно не в состоянии объяснить появление НКТС.

В теории Флори каждый компонент характеризуется тремя параметрами, входящими в уравнение состояния: характеристической температурой T^* , характеристическим давлением p^* и характеристическим удельным объемом v^* . Поскольку эти параметры могут быть определены из диаграмм давление—объем—температура (PVT -диаграммы) чистых компонентов, можно надеяться, что термодинамические свойства растворов полимеров, в том числе свойства смесей полимер—полимер, удастся определить на основании параметров уравнения состояния.

В последнее время автором этой главы и Лакомбом предложена новая теория чистых жидкостей [12, 13] и их растворов [14], основанная на рассмотрении уравнений состояния. Эту теорию можно рассматривать как теорию Изинга или решеточную теорию жидкостей (далее она будет называться «решеточной теорией жидкостей»). В общем смысле она значительно отличается от теории соответственных состояний. В ней, кроме того, нет необходимости разделять внутренние и внешние степени свободы, как это необходимо делать в теории Флори и теории соответственных состояний Пригожина. Вместе с тем в решеточной теории жидкости много общего с теорией Флори. В обеих теориях рассматриваются три параметра уравнения состояния чистых компонентов. Для смесей обе теории при очень низких температурах совпадают с теорией Флори—Хаггинса.

Определению уравнения состояния полимера посвящено еще несколько теоретических исследований [15—20]. В этих теориях так же, как и в теории Флори, используется статистическая сумма, которая требует разделения степеней свободы на внутренние и внешние. Число внешних степеней свободы у каждого «мера» (звена) цепи, состоящей из r мер, меньше, чем у аналогичной малой молекулы, так что каждый мер имеет $3c$ ($c < 1$) степеней свободы вместо трех. Предполагается, что внешние степени свободы зависят лишь от межмолекулярных сил, в то время как внутренние степени свободы связаны с силами внутримолекулярных химических связей. По аналогии с выражением для статистической суммы в ячеечной модели низкомолекулярных соединений предполагается, что конфигурационная статистическая сумма системы из N r -меров, каждый из которых обладает $3cr$ степенями свободы, выражается уравнением

$$Z(T, V) = z_{\text{внут}}(T) [z_{\text{внеш}}(T, V)]^{3crN} \exp(-E_0/kT), \quad (1)$$

где E_0 — конфигурационная энергия или средняя потенциальная энергия состояния, в котором все меры находятся в центре ячеек. Предполагается также, что статистическая сумма $z_{\text{внут}}$, связанная с внутренними степенями свободы, не зависит от плотности и, таким образом, лишь $z_{\text{внеш}}$ и величина E_0 вносят вклад в уравнение состояния.

В теории Флори использована статистическая сумма в форме, выражаемой уравнением (1), и эта теория является наиболее простой из раз-

витых теорий, содержащих параметр c . Как уже отмечалось выше, хотя в решеточной теории жидкости не используются идеи, заложенные в уравнении (1), она также приводит к простому математическому уравнению состояния. Простота теории Флори и решеточной теории жидкости позволяет легко обобщить их на случай смесей.

Теория Флори и решеточная теория жидкости являются весьма перспективной альтернативой подходу к предсказанию совместимости полимеров, основанному на анализе параметров растворимости (здесь под термином «совместимость» имеется в виду термодинамическая совместимость). Эта глава посвящена изложению, сравнению и использованию этих двух теорий.

II. ТЕОРИЯ ФЛОРИ

A. Уравнение состояния

Исходя из уравнения (1), Флори с сотр. [2—4] предложил следующее выражение для статистической суммы системы из N r -меров:

$$Z(T, V) = \text{const} (v^{1/3} - v^{*1/3})^{3crN} \exp(-E_0/kT), \quad (2a)$$

которое при использовании относительных переменных принимает вид

$$Z(T, V) = \text{const} v^{*crN} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3crN} \exp(crN \tilde{p}/\tilde{T}). \quad (2b)$$

В этих уравнениях V — общий объем; $v = V/rN$ — объем одного мера; v^* — объем плотноупакованной части или твердого ядра мера; $\tilde{v} = v/v^* = V/rNv^* = v/v^*$ — относительный объем; $\tilde{p} = 1/\tilde{v}$ — относительная плотность и E_0 — средняя межмолекулярная энергия. Флори предположил, что аналогично вандерваальсову взаимодействию энергия E_0 обратно пропорциональна объему

$$-E_0 = (rN) \frac{(s\eta/2)}{v} = (rNs/2) \frac{(\eta/v^*)}{\tilde{v}} \quad (3a)$$

или

$$-E_0/kT = crN \tilde{p}/\tilde{T}. \quad (3b)$$

В этих уравнениях s — число межмолекулярных контактов на один мер; $(rNs/2)$ — общее число парных взаимодействий; η/v^* — энергетическая характеристика взаимодействия мер—мер (η имеет размерность энергия \times объем); $\epsilon^* = s\eta/2v^*$ — энергия взаимодействия на один мер в плотноупакованном состоянии ($\tilde{v} = 1$); $\tilde{T} = T/T^*$ — относительная температура; $T^* = \epsilon^*/ck$.

Уравнение состояния на основе статистической суммы получается

обычным путем

$$p = kT \partial \ln Z(T, V) / \partial V|_T. \quad (4)$$

Это приводит к следующим уравнениям:

$$\tilde{p}\tilde{v}/\tilde{T} = \tilde{v}^{1/3}/(\tilde{v}^{1/3} - 1) - 1/\tilde{v}\tilde{T} \quad (5a)$$

или

$$\tilde{p}^2 + \tilde{p} - \tilde{T}\tilde{p}(1 - \tilde{p}^{1/3})^{-1} = 0, \quad (5b)$$

в которых $\tilde{p} = p/p^*$ — относительное давление; $p^* = \varepsilon^*/v^* = ckT^*/v^*$.

Относительные плотность и объем могут быть выражены в более привычной форме с учетом плотности ρ или удельного объема $v_{уд}$ ($\rho = 1/v_{уд}$):

$$\tilde{\rho} = \rho/\rho^* = v_{уд}^*/v_{уд} = 1/\tilde{v} \quad (6)$$

где $v_{уд}^*$ — плотность при плотной упаковке и

$$\rho^* = 1/v_{уд}^*. \quad (7)$$

Дифференцирование уравнения состояния по температуре при постоянном давлении приводит к следующему выражению (при давлении, равном нулю):

$$v_{уд}^* = v_{уд} \left[\frac{1 + T\alpha}{1 + 4T\alpha/3} \right]^3, \quad (8)$$

в котором $\alpha = \partial \ln V / \partial T|_p$ — коэффициент теплового расширения.

Дифференцирование уравнения состояния по температуре при постоянном объеме дает следующее выражение (при нулевом давлении):

$$p^* = \tilde{v}^2 T\gamma = \tilde{v}^2 T\alpha/\beta, \quad (9)$$

в котором $\beta = -\partial \ln V / \partial p|_T$ — коэффициент изотермической сжимаемости, а $\gamma = \partial p / \partial T|_v$ — коэффициент термического давления.

При $p = 0$ из уравнения состояния получают

$$T^* = T\tilde{v}^{4/3}(\tilde{v}^{1/3} - 1) = T/\tilde{\rho}(1 - \tilde{\rho}^{1/3}). \quad (10)$$

Уравнение (8) — (10) вместе с экспериментальными значениями $v_{уд}(T)$, $\alpha(T)$ и $\gamma(T)$ или $\beta(T)$ достаточны для определения $v_{уд}^*$, p^* и T^* . Заметим, что четыре фундаментальных молекулярных параметра r , v^* , ε^* и c нельзя определить на основании параметров $v_{уд}^*$, p^* и T^* , входящих в уравнение состояния, хотя произведения rv^* , $r\varepsilon^*$ и rc определить легко:

$$rv^* = Mv_{уд}^*, \quad (11)$$

$$r\varepsilon^* = Mp^*v_{уд}^*, \quad (12)$$

$$rc = Mp^*v_{уд}^*/kT^*, \quad (13)$$

где M — молекулярный вес r -мера.

Свободная энергия Гиббса на моль μ^0 выражается с точностью до постоянного слагаемого уравнениями

$$\mu^0 = (-kT \ln Z + pV)/N, \quad (14a)$$

$$\mu^0 = r\varepsilon^* [-\tilde{\rho} + \tilde{p}\tilde{v} - 3\tilde{T} \ln(\tilde{v}^{1/3} - 1)]. \quad (14b)$$

Б. Смеси

В целях наглядности и простоты ниже будут рассмотрены лишь результаты для бинарных смесей. Чтобы применить эту теорию к смеси, необходимо принять несколько условий (правил смешения):

1. Объем мер v_1^* и v_2^* выбирается таким образом, что

$$v_1^* = v_2^* = v^*.$$

2. Объем плотноупакованной смеси V^* равен сумме объемов плотноупакованных чистых компонентов

$$V^* = r_1 N_1 v_1^* + r_2 N_2 v_2^* = rNv^* = N[x_1 M_1 (v_{уд}^*)_1 + x_2 M_2 (v_{уд}^*)_2],$$

где $N = N_1 + N_2$; $x_1 = 1 - x_2 = N_1/N$ (молярная доля); $r = x_1 r_1 + x_2 r_2$.

3. Общее число парных взаимодействий в смеси равно сумме парных взаимодействий чистых компонентов

$$1/2(s_1 r_1 N_1 + s_2 r_2 N_2) = srN/2 = N_{11} + N_{12} + N_{22},$$

где

$$s = \phi_1 s_1 + \phi_2 s_2,$$

$$\phi_1 = r_1 N_1 / rN = 1 - \phi_2$$

и N_{ij} — число пар i, j .

При этих условиях статистическая сумма смеси равна

$$Z(T, V) = \text{const } Z_{\text{комб}} (v^{1/3} - v^{*1/3})^{3(c_1 r_1 N_1 + c_2 r_2 N_2)} \exp(-E_0/kT), \quad (15a)$$

а $k \ln Z_{\text{комб}}$ является обычной комбинаториальной энтропией Флори — Хаггинса

$$k \ln Z_{\text{комб}} = -k(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2). \quad (16)$$

Применение третьего условия позволяет определить межмолекулярную энергию смеси

$$-E_0 = (N_{11} \eta_{11} + N_{12} \eta_{12} + N_{22} \eta_{22})/v. \quad (17a)$$

Для того чтобы получить значение N_{ij} , необходимо предположить, что парные взаимодействия между $srN/2$ парами являются статистическими. Таким образом,

$$N_{11} = 1/2 (s_1 r_1 N_1 \theta_1); \quad N_{22} = 1/2 (s_2 r_2 N_2 \theta_2); \quad (18)$$

$$N_{12} = s_1 r_1 N_1 \theta_2 = s_2 r_2 N_2 \theta_1;$$

$$\theta_1 = 1 - \theta_2 = s_1 r_1 N_1 / srN; \quad (19)$$

$$-E_0/rN = s(\theta_1^2 \eta_{11} + 2\theta_1 \theta_2 \eta_{12} + \theta_2^2 \eta_{22})/2v \quad (17б)$$

$$= s(\theta_1 \eta_{11} + \theta_2 \eta_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta \eta) 2v; \quad (17в)$$

$$\Delta \eta = \eta_{11} + \eta_{22} - 2\eta_{12}. \quad (20)$$

Теперь предположим, что

$$X_{12} = s_1 \Delta \eta / 2v^{*2} \neq X_{21}, \quad (21)$$

тогда

$$-E_0/rN = (\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12})(v^*/\tilde{v}), \quad (17г)$$

$$-E_0/rN = p^* v^* / \tilde{v} = ckT^* / \tilde{v}, \quad (17д)$$

где

$$c = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2, \quad (22)$$

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12}, \quad (23)$$

$$T^* = p^* v^* / ck = p^* / (\phi_1 p_1^* / T_1^* + \phi_2 p_2^* / T_2^*). \quad (24)$$

Статистическая сумма (15а) теперь может быть выражена через относительные переменные

$$Z(T, V) = \text{const } v^{*crN} Z_{\text{комб}} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3crN} \exp(crN/\tilde{v}T). \quad (15б)$$

Поскольку статистическая сумма (15б) смеси формально идентична статистической сумме чистого компонента (2б), то смесь характеризуется тем же уравнением состояния (5) со значениями p^* и T^* , определяемыми уравнениями (23) и (24).

Химический потенциал связан со свободной энергией Гельмгольца A соотношением

$$\mu_1 = \partial A / \partial N_1 \big|_{T, V, N_2} = -kT (\partial \ln Z) / \partial N_1 \big|_{T, V, N_2} \quad (25)$$

или

$$\mu_1 - \mu_1^0 = kT [\ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2) \phi_2] + r_1 v_1^* \tilde{\rho} X_{12} \theta_2^2 + r_1 c_1^* \{ \tilde{\rho}_1 - \tilde{\rho} + \tilde{p}_1 (\tilde{v} - \tilde{v}_1) + 3 \tilde{T}_1 \ln [(\tilde{v}_1^{1/3} - 1)/(\tilde{v}^{1/3} - 1)] \}, \quad (26)$$

в котором для μ_1^0 использовано выражение (14б), а произведения $r_1 c_1^*$ и $r_1 v_1^*$ выражаются уравнениями (11) и (12). Член $\tilde{p}_1 \tilde{v}$, который очень мал при атмосферном давлении, появляется в результате дифференцирования из следующего выражения:

$$\partial \tilde{v} / \partial N_1 \big|_{T, V, N_2} = V \partial (rN v^*)^{-1} / \partial N_1 = -\phi_1 \tilde{v} / N_1. \quad (27)$$

Эта производная раньше была получена [21] в некорректной форме, поскольку была взята не при постоянном объеме.

III. РЕШЕТОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ

А. Уравнение состояния

Свободная энергия Гиббса G связана с конфигурационной статистической суммой Z при постоянном давлении следующим соотношением:

$$G = -kT \ln Z(T, p), \quad (28)$$

$$Z(T, p) = \sum_V \sum_E \Omega(E, V, N) \exp [-(E + pV)/kT], \quad (29)$$

где $\Omega(E, V, N)$ — число конфигураций, доступных системе из N молекул, конфигурационная энергия и объем которых равны соответственно E и V . Суммирование ведется по всем значениям E и V . В рассматриваемом ансамбле систем фиксированными являются температура и давление.

Для приближенного расчета Ω используется решетка. Число конфигураций, которые доступны системе, состоящей из N r -меров и N_0 вакантных мест в решеточной модели, выражается следующим приближением [12]:

$$\Omega \simeq (1/f_0)^{N_0} (\omega/f)^N, \quad (30)$$

где ω — число конфигураций, доступных r -меру в плотноупакованном состоянии, $f_0 = N_0/(N_0 + rN)$ — доля свободных мест, $f = rN/(N_0 + rN)$ — доля занятых мест. При выводе уравнения (30) предполагалось, что координационное число решетки z велико и что все конфигурации N r -меров и N_0 свободных мест энергетически эквивалентны.

Так же как и в теории Флори, объем плотноупакованного мера равен v^* , а объем плотноупакованной молекулы rv^* . Эти величины

связаны с молекулярным весом M , с плотностью ρ^* в плотноупакованном состоянии и удельным объемом $v_{уд}^*$ в этом состоянии следующим соотношением:

$$rv^* = M/\rho^* = Mv_{уд}^*. \quad (31)$$

Относительный объем \tilde{v} и относительная плотность $\tilde{\rho}$ определяются выражениями

$$\tilde{v} = v_{уд}/v_{уд}^*, \quad (32)$$

$$\tilde{\rho} = 1/\tilde{v} = \rho/\rho^*, \quad (33)$$

в которых $v_{уд}$ — удельный объем и $\rho = 1/v_{уд}$ — плотность.

Общий объем V равен

$$V = (N_0 + rN)v^* \quad (34)$$

или

$$\tilde{v} = V/V^* = v/v^*; \quad V^* = rNv^*. \quad (35)$$

С использованием уравнений (31) и (35) доля занятых мест f может быть выражена через относительную плотность $\tilde{\rho}$ следующим образом:

$$\rho = \frac{\text{Масса}}{\text{Объем}} = \frac{NM}{(N_0 + rN)v^*} = \frac{rN\rho^*}{(N_0 + rN)} = f\rho^* \quad (36)$$

или

$$f = \rho/\rho^* = \tilde{\rho}. \quad (37)$$

Полное число парных взаимодействий равно $(z/2)(N_0 + rN)$. При статистическом распределении мер и свободных мест вероятность того, что два места окажутся занятыми мерами, равна f^2 . Обозначая энергию взаимодействия мер—мер через ϵ , можно выразить среднюю межмолекулярную энергию следующим образом:

$$E = -(z\epsilon/2)(N_0 + rN)f^2 \quad (38a)$$

или

$$E/rN = -\tilde{\rho}\epsilon^*, \quad (38b)$$

где $\epsilon^* = z\epsilon/2$ — полная энергия взаимодействия на один мер.

Поскольку E и Ω — функции единственного параметра — числа свободных мест в решетке, двойное суммирование по E и V , необходимое для определения статистической суммы, может быть заменено оди-

нарным суммированием по N_0

$$Z(T, p) = \sum_{N_0=0}^{\infty} \Omega \exp[-(E + pV)/kT]. \quad (39)$$

Стандартной процедурой в статистической термодинамике является аппроксимация этой суммы ее максимальным членом, так как максимальный член несравненно больше всех других членов для данной макроскопической системы. Математически это эквивалентно приравниванию свободной энергии логарифму общего члена в статистической сумме с последующим нахождением минимума свободной энергии, т. е.

$$G = E + pV - kT \ln \Omega, \quad (40)$$

или, в относительных переменных,

$$G/(Nr\epsilon^*) = \tilde{G} = -\tilde{\rho} + \tilde{\rho}\tilde{v} + \tilde{T}[(\tilde{v}-1)\ln(1-\tilde{\rho}) + (1/r)\ln(\tilde{\rho}/\omega)], \quad (41)$$

где \tilde{T} и \tilde{p} — относительные температура и давление

$$\tilde{T} = T/T^*, \quad T^* = \epsilon^*/k, \quad (42)$$

$$\tilde{p} = p/p^*, \quad p^* = \epsilon^*/v^*. \quad (43)$$

Минимум свободной энергии находится обычным путем

$$\partial \tilde{G} / \partial \tilde{v} |_{\tilde{T}, \tilde{p}} = 0, \quad (44)$$

что приводит к уравнению

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{p} + \tilde{T}[\ln(1-\tilde{\rho}) + (1-1/r)\tilde{\rho}] = 0. \quad (45)$$

Это уравнение является уравнением состояния решеточной жидкости. Следует иметь в виду, что для ансамбля при постоянном давлении величина $\tilde{\rho}$ — зависимая переменная, а \tilde{p} и \tilde{T} — независимые переменные. Таким образом, уравнение (45) определяет значение $\tilde{\rho}$ при данных (\tilde{T}, \tilde{p}) , которое минимизирует свободную энергию. Уравнение (45) может быть получено и непосредственно из обычного термодинамического уравнения состояния посредством соотношения $V = \partial G / \partial p|_T$.

Уравнения (41) и (45) полностью описывают рассматриваемую модельную жидкость. Все остальные термодинамические свойства могут быть выражены с помощью стандартных термодинамических соотношений. Коэффициент теплового расширения α , коэффициент изотермической сжимаемости β и коэффициент термического давления γ выражаются следующими уравнениями:

$$T\alpha = \frac{1 + \tilde{\rho}\tilde{v}^2}{\tilde{T}\tilde{v}[1/(\tilde{v}-1) + 1/r] - 2}, \quad (46)$$

$$p\beta = \frac{\tilde{p}\tilde{v}^2}{\tilde{T}\tilde{v}[1/(\tilde{v}-1) + 1/r] - 2}, \quad (47)$$

$$T\gamma = p^*(\tilde{\rho}^2 + \tilde{p}). \quad (48)$$

Жидкость может быть полностью охарактеризована тремя молекулярными параметрами ϵ^* , v^* и r или соответственно тремя параметрами T^* , p^* и ρ^* , входящими в уравнение состояния. В отличие от теории Флори молекулярные параметры можно определить непосредственно из параметров уравнения состояния

$$\epsilon^* = kT^*, \quad (49)$$

$$v^* = kT^*/p^*, \quad (50)$$

$$r = Mp^*/kT^*\rho^* = M/\rho^*v^*. \quad (51)$$

Поскольку r входит в явном виде в уравнение состояния (45) в относительных переменных, простой принцип соответственных состояний в общем случае не выполняется. Однако для полимерной жидкости $r \rightarrow \infty$ и уравнение состояния переходит в уравнение соответственных состояний

$$\tilde{p}^2 + \tilde{p} + \tilde{T}[\ln(1 - \tilde{p}) + \tilde{p}] = 0 \quad (52)$$

при атмосферном давлении (нулевое давление) уравнения (46) и (48) переходят в

$$T\alpha = 1/[\tilde{T}(1 - \tilde{p}) - 2] \quad (53)$$

и

$$p^* = \tilde{v}^2 T\gamma = \tilde{v}^2 T\alpha/\beta. \quad (54)$$

В табл. 3.1 приведены значения \tilde{T} и \tilde{v} и соответствующие произведения

Таблица 3.1

Теоретические значения произведения $T\alpha$ при атмосферном давлении для некоторых значений относительной температуры^a

\tilde{T}	\tilde{v}	$T\alpha$
0,35	1,025	0,0831
0,40	1,039	0,1163
0,45	1,056	0,1534
0,50	1,075	0,1944
0,55	1,098	0,2388
0,60	1,123	0,2872

Продолжение таблицы 3.1

\tilde{T}	\tilde{v}	$T\alpha$
0,65	1,151	0,3396
0,70	1,183	0,3964
0,75	1,218	0,4581
0,80	1,258	0,5249
0,85	1,301	0,5976
0,90	1,349	0,6772

^a Эта таблица может быть использована для определения T^* , ρ^* и $v_{уд}^*$ для жидких полимеров, если известны экспериментальные значения ρ , α и β (или γ) (см. текст).

$T\alpha$ при атмосферном давлении. Из экспериментальных значений $T\alpha$ значения \tilde{T} и \tilde{v} могут быть с достаточной точностью вычислены с помощью линейной интерполяции данных табл. 3.1.

Таким образом, T^* и $v_{уд}^*$ можно определить по известным температуре и удельному объему ($T^* = T/\tilde{T}$ и $v_{уд}^* = v_{уд}/\tilde{v} = 1/\rho^*$). Характеристическое давление может быть определено из уравнения (54) по экспериментальным значениям коэффициента сжимаемости или коэффициента термического давления. Описанные процедуры определения параметров уравнения состояния применимы лишь для полимерных жидкостей. Соответствующие процедуры определения этих параметров для низкомолекулярных жидкостей описаны Санчесом и Лакомбом [12], где приведена также таблица параметров для 60 жидкостей, включая многие растворители для полимеров.

Б. Смесей

С целью упрощения и в этом случае будут рассмотрены лишь данные для бинарных смесей. Более общие результаты приведены в работе Лакомба и Санчеса [14]. Правила смешения в этой теории следующие:

1. Объем плотноупакованных молекул каждого компонента является неизменным. Если i -я молекула занимает r_i^0 мест и ее объем в плотноупакованном состоянии $v_i^0 v_i^*$ то число мест r_i , которое она будет занимать в смеси, равно

$$r_i = r_i^0 (v_i^*/v^*).$$

Это правило гарантирует аддитивность плотноупакованных объемов

$$V^* = r_i^0 N_1 v_1^* + r_2^0 N_2 v_2^* = (r_1 N_1 + r_2 N_2) v^*.$$

2. Общее число парных взаимодействий в смеси с плотной упаковкой равно сумме парных взаимодействий чистых компонентов при

плотной упаковке, т.е.

$$(z/2)(r_1^0 N_1 + r_2^0 N_2) = (z/2)(r_1 N_1 + r_2 N_2) = (z/2) r N,$$

где

$$r = x_1 r_1^0 + x_2 r_2^0 = x_1 r_1 + x_2 r_2,$$

$$N = N_1 + N_2.$$

Эти правила смешения приводят к следующему соотношению для среднего объема плотноупакованного мера:

$$v^* = \phi_1^0 v_1^* + \phi_2^0 v_2^*, \quad (55)$$

где

$$\phi_1^0 = r_1^0 N_1 / (r_1^0 N_1 + r_2^0 N_2) = r_1^0 N_1 / r N = 1 - \phi_2^0. \quad (56)$$

Объем смеси равен

$$V = (N_0 + r_1 N_1 + r_2 N_2) v^* = (N_0 + r N) v^*, \quad (57)$$

а относительный объем

$$\tilde{v} = V / r N v^* = (N_0 + r N) / r N = 1 / \tilde{\rho}. \quad (58)$$

Число конфигураций, которые доступны для системы, состоящей из $N_1 r_1$ -меров, $N_2 r_2$ -меров и N_0 свободных мест может быть аппроксимировано следующим выражением [ср. с уравнением (30)]:

$$\Omega \approx (1/f_0)^{N_0} (\omega_1/f_1)^{N_1} (\omega_2/f_2)^{N_2}, \quad (59)$$

где

$$f_0 = N_0 / (N_0 + r N) = 1 - \tilde{\rho}, \quad f_1 = \phi_2 \tilde{\rho}, \quad f_2 = \phi_1 \tilde{\rho}, \quad (60)$$

$$\phi_1 = r_1 N_1 / r N = (v_1^* / v^*) \phi_1^0 = 1 - \phi_2, \quad (61)$$

а ω_i — число конфигураций, доступных для чистого r_i -мера в плотноупакованном состоянии.

Для статистической смеси меров и вакантных мест межмолекулярная энергия может быть выражена уравнением

$$E = -(z/2)(N_0 + r N)(f_1^2 \varepsilon_{11} + 2 f_1 f_2 \varepsilon_{12} + f_2^2 \varepsilon_{22}) \quad (62a)$$

или

$$E / r N = - \tilde{\rho} \varepsilon^*, \quad (62b)$$

где

$$\varepsilon^* = \phi_1 \varepsilon_{11}^* + \phi_2 \varepsilon_{22}^* - \phi_1 \phi_2 k T \chi, \quad (63)$$

$$\chi = (\varepsilon_{11}^* + \varepsilon_{22}^* - 2 \varepsilon_{12}^*) / k T, \quad (64)$$

а $\varepsilon_{ij}^* = (z/2) \varepsilon_{ij}$ — энергия взаимодействия мера, принадлежащего i -му компоненту, окруженному z мерами j -го компонента ($\varepsilon_{ij}^* = \varepsilon_{ji}^*$).

Статистическая сумма такой смеси выражается уравнением (39). Свободная энергия Гиббса может быть представлена через относительные переменные

$$\tilde{G} = G / r N \varepsilon^*$$

$$\tilde{G} = - \tilde{\rho} + \tilde{\rho} \tilde{v} + \tilde{T} [(\tilde{v} - 1) \ln(1 - \tilde{\rho}) + (1/r) \ln \tilde{\rho} + (\phi_1/r_1) \ln(\phi_1/\omega_1) + (\phi_2/r_2) \ln(\phi_2/\omega_2)], \quad (65)$$

$$\tilde{T} = T / T^*, \quad T^* = \varepsilon^* / k, \quad (66)$$

$$\tilde{p} = p / p^*, \quad p^* = \varepsilon^* / v^*. \quad (67)$$

Минимизация свободной энергии относительно N_0 (или относительного объема, \tilde{v}) приводит к уравнению состояния, аналогичному уравнению (45) со значениями T^* и p^* , определенными выше.

Каждый из компонентов удовлетворяет следующему соотношению [ср. с уравнением (31)]:

$$\rho_i^* v_i^* = M_i / r_i^0. \quad (68)$$

С использованием этого уравнения значения ϕ_1^0 и ϕ_1 могут быть выражены через параметры уравнения состояния следующим образом:

$$\phi_1^0 = r_1^0 N_1 / r N = (m_1 / \rho_1^* v_1^*) / (m_1 / \rho_1^* v_1^* + m_2 / \rho_2^* v_2^*), \quad (69)$$

$$\phi_1 = r_1 N_1 / r N = (m_1 / \rho_1^*) / (m_1 / \rho_1^* + m_2 / \rho_2^*), \quad (70)$$

где m_1 и m_2 — массовые доли

$$m_1 = x_1 M_1 / (x_1 M_1 + x_2 M_2) = 1 - m_2. \quad (71)$$

По определению плотность ρ^* смеси в плотноупакованном состоянии равна полной массе, деленной на общий плотноупакованный объем, т.е.

$$1 / \rho^* = m_1 / \rho_1^* + m_2 / \rho_2^* = v_{yd}^*. \quad (72)$$

Химический потенциал μ_1 выражается уравнением

$$\mu_1 = \partial G / \partial N_1 |_{T, p, N_2}$$

$$\mu_1 = kT \{ \ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2) \phi_2 + r_1^0 \bar{p} [\chi + (1 - v_1^*/v_2^*) \lambda_{12}] \phi_2^2 \} + r_1^0 k T_1^* \{ -\bar{p} + \bar{p}_1 \bar{v} + \bar{T}_1 [(\bar{v} - 1) \ln(1 - \bar{p}) + (1/r_1^0) \ln(\bar{p}/\omega_1)] \}, \quad (73)$$

в котором

$$\lambda_{12} = \partial(\epsilon^*/kT) \partial \phi_1 = 1/\bar{T}_1 - 1/\bar{T}_2 + (\phi_1 - \phi_2) \chi = -\lambda_{21}, \quad (74)$$

$$\bar{T}_i = T/T_i^*, \quad \bar{p}_i = p/p_i^*. \quad (75)$$

Уравнение для μ_2 легко получить заменой индекса 1 на индекс 2.

Для химических потенциалов характерно следующее:

1. Они трансформируются в пределе в соответствующие молярные величины, характеризующие состояние чистых компонентов, например

$$\lim_{\phi_i \rightarrow 1} \mu_i = \mu_i^0 = r_i^0 \epsilon_{i1}^* \bar{G}(\phi_i = 1) = r_i^0 \epsilon_{i1}^* \bar{G}_i. \quad (76)$$

2. При низких температурах или высоких давлениях относительный объем стремится к своему максимальному значению, равному единице. В этом предельном случае при $v_1^* = v_2^*$ опять получают химические потенциалы Флори—Хаггинса

$$\lim_{\rho_1, \bar{p} \rightarrow 1} (\mu_1 - \mu_1^0) = kT [\ln \phi_1 + (1 - r_1/r_2) \phi_2 + r_1 \chi \phi_2^2]. \quad (77)$$

3. Имеется лишь один параметр ϵ_{12}^* , характеризующий бинарную смесь. Все остальные параметры известны из данных для чистых компонентов. Знать ω_1 (или ω_2) не нужно, так как эти характеристики не входят в разность $\mu_1 - \mu_1^0$. Энергии взаимодействия принято выражать через безразмерный параметр ξ , который является мерой отклонения энергии взаимодействия от среднего геометрического

$$\xi = \epsilon_{12}^* / (\epsilon_{11}^* \epsilon_{22}^*)^{1/2}, \quad (78)$$

и, таким образом,

$$T\chi = T_1^* + T_2^* - 2\xi(T_1^* T_2^*)^{1/2}. \quad (79)$$

Для смесей неполярных жидкостей можно ожидать, что $\chi > 0$, как это было установлено для многих бинарных смесей, содержащих по меньшей мере один неполярный компонент [14].

В. Устойчивость фаз и спинодаль

Гомогенная фаза в бинарной смеси находится в устойчивом состоянии, если химические потенциалы обладают следующими свойствами:

$$\partial \mu_1 / \partial x_1 > 0, \quad \partial \mu_2 / \partial x_2 > 0. \quad (80)$$

Можно показать, что эти два условия удовлетворяются в том случае, когда [14]

$$\bar{p} \{ 2[(\phi_1 + v\phi_2)\chi + (1 - v)\lambda_{12}] + \bar{T}\psi^2 p^* \beta(\phi_1 + v\phi_2) \} < < 1/r_1^0 \phi_1 + v/r_2^0 \phi_2, \quad (81a)$$

где λ_{12} определяется уравнением (74)

$$\psi = \bar{p} \lambda_{12} - \frac{v}{(\phi_1 + v\phi_2)^2} \left(\frac{1}{r_1^0} - \frac{1}{r_2^0} \right) + \frac{\bar{p}\bar{v}}{\bar{T}} \frac{(v-1)}{\phi_1 + v\phi_2}, \quad (82)$$

$$v = v_1^*/v_2^*, \quad (83)$$

α β — коэффициент изотермической сжимаемости смеси. Выражение для ψ , приведенное выше, отличается на величину множителя $v/(\phi_1 + v\phi_2)^2$ от выражения, полученного Лакомбом и Санчесом [14]. Неравенство (58a), приведенное Лакомбом и Санчесом в этой работе, может быть трансформировано в неравенство (81a) при следующих условиях:

$$\phi_1/\phi_1^0 = \phi_1 + v\phi_2; \quad \phi_2/\phi_2^0 = (\phi_1 + v\phi_2)/v. \quad (84)$$

Если неравенство (81a) не выполняется, бинарная смесь разделяется на две жидкие фазы. Граница, разделяющая одно- и двухфазную области, называется спинодалью и характеризуется равенством, в которое в этом случае превращается неравенство (81a).

Общие свойства фазовых диаграмм жидкость—жидкость можно охарактеризовать, изучив спинодаль. Для облегчения анализа примем $v=1$. В этом случае условие устойчивости фазы упрощается

$$\bar{p}(2\chi + \bar{T}\psi^2 p^* \beta) < 1/r_1 \phi_1 + 1/r_2 \phi_2 \quad (81b)$$

и выражение для спинодали переходит в соответствующее выражение Флори—Хаггинса при $\bar{p}=1$ ($\beta=0$, когда $\bar{p}=1$).

Стабильность раствора по отношению к переходу жидкость—пар достигается при $\beta > 0$, а условие $(1/\beta)=0$ определяет спинодаль для этого перехода. Таким образом, β —относительно большая положительная величина вблизи перехода жидкость—пар, а при температуре T_{sp} спинодального перехода жидкость—пар она становится бесконечно большой.

Все величины в неравенстве (81b) положительные, кроме χ , которая может быть и отрицательной. Все величины, зависящие от температуры,

находятся в левой части неравенства, и основные черты фазовых диаграмм состав—температура могут быть установлены на основании анализа температурной зависимости этих величин. Величина χ обратно пропорциональна температуре, а член $\tilde{T}\psi^2 p^* \beta$ положителен или равен нулю в температурном интервале $(0, T_{\text{сп}})$. В температурном интервале $(0, T_{\text{сп}})$ член ψ может по крайней мере один раз обратиться в нуль. Температура T_0 , при которой это происходит, когда $v = 1$ и $r_1 \neq r_2$, равна

$$T_0 = \bar{\rho} [r_1 r_2 / (r_2 - r_1)] T \lambda_{12}. \quad (85)$$

Если T_0 не находится в интервале $(0, T_{\text{сп}})$, произведение $\tilde{T}\psi^2 p^* \beta$ монотонно возрастает с температурой.

Анализ спинодального неравенства позволяет получить четыре типа фазовых диаграмм в координатах температура—состав. Эти диаграммы (I—IV), а также диаграмма типа V представлены на рис. 3.1. Диаграмма типа V является особо важным случаем диаграмм типа I, II или IV. Ниже приведены характеристики четырех основных типов фазовых диаграмм:

- I. $\chi > 0$, T_0 не находится внутри температурного интервала $(0, T_{\text{сп}})$.
- II. $\chi > 0$, T_0 находится внутри температурного интервала $(0, T_{\text{сп}})$.
- III. $\chi \leq 0$, T_0 не находится внутри температурного интервала $(0, T_{\text{сп}})$.
- IV. $\chi \leq 0$, T_0 находится внутри температурного интервала $(0, T_{\text{сп}})$.

Аналогичные типы фазовых диаграмм можно получить из теории Флори [21].

Относительно этих фазовых диаграмм можно сделать следующие общие замечания:

1. Для всех типов фазовых диаграмм теория предсказывает появление нижней критической температуры смешения (НКТС). Член в неравенстве (81 б), содержащий коэффициент изотермической сжимаемости (β), обращается в плюс бесконечность при температуре $T_{\text{сп}}$ спинодального перехода жидкость—пар. Наличие именно этого члена определяет появление НКТС.

2. Явление НКТС характерно для растворов полимеров и не характерно для низкомолекулярных соединений. Правая часть спинодального неравенства очень чувствительна к молекулярному весу, в то время как левая часть не чувствительна. Поскольку для заданного состава правая часть резко уменьшается при увеличении молекулярного веса любого компонента, возможность появления НКТС для растворов полимеров более вероятна.

3. Как НКТС, так и ВКТС очень чувствительны к молекулярному весу. ВКТС должна возрастать, а НКТС уменьшается при увеличении молекулярного веса одного или обоих компонентов. Если НКТС и ВКТС сливаются, то образуются диаграммы типа V, напоминающие песочные часы (см. рис. 3.1).

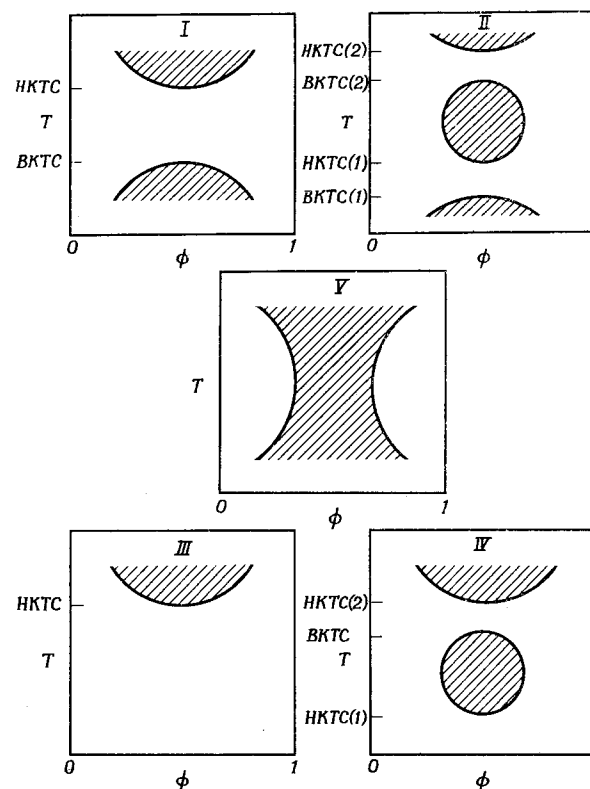


Рис. 3.1. Схематическое изображение фазовых диаграмм температура—состав с жидкостным расслоением на фазы, полученных из спинодального неравенства (81 б).

Заштрихованные области соответствуют областям, в которых растворы нестабильны и где будет происходить разделение на фазы.

4. НКТС должна появляться, даже если $\epsilon_{11}^* = \epsilon_{22}^*$, $v_1^* = v_2^*$ и $\zeta = 1$. Единственным необходимым условием является различие в размерах, $r_1 \neq r_2$. Таким образом, в смесях полимер—олигомер следует ожидать появления НКТС.

5. В общем случае, НКТС более чувствительна к давлению, чем ВКТС, поскольку для появления НКТС определяющим является зависящий от давления коэффициент изотермической сжимаемости. Произведение $\bar{\rho}\beta$ уменьшается с увеличением давления и стремится к нулю при $p \rightarrow \infty$. Таким образом, в общем случае НКТС должна сначала возрастать с увеличением давления, однако с возрастанием давления знак

коэффициента давления может меняться. Анализ зависимости ВКТС от давления более сложен: она сначала может либо возрасти, либо снижаться с увеличением давления, что зависит от соотношения двух членов в левой части уравнения (81 б). Коэффициент давления для ВКТС может также изменить знак (один раз).

Г. Физический смысл отношения v_1^*/v_2^* .

Объем мера можно выразить через отношение молекулярной поверхности к объему, если аппроксимировать плотноупакованный объем rv^* r -мера параллелепипедом длиной $r(v^*)^{1/3}$ и шириной $(v^*)^{1/3}$. В этом случае отношение молекулярной поверхности к объему можно представить следующим образом (пренебрегая поверхностями концевых групп):

$$s = 4r(v^*)^{2/3}/rv^* = 4/(v^*)^{1/3} \quad (86)$$

и

$$s_2/s_1 = (v_1^*/v_2^*)^{1/3} = v^{1/3}. \quad (87)$$

В теории Флори «поправки» на молекулярную поверхность вводятся в явном виде посредством отношения s_2/s_1 . Отношения молекулярной поверхности к объему можно рассчитать, используя табулированные Бонди [22] значения поверхностей и объемов групп или, как это часто делает Флори с сотрудниками, путем аппроксимации формы малых молекул растворителя (компонент 1) сферой, а полимерной молекулы (компонент 2) — цилиндром [4, 23, 24]. Метод Бонди обычно приводит к значениям отношения меньшим, чем приближенный метод аппроксимации сфера/цилиндр [23, 24]. Например, для пары метилэтилкетон—полистирол соотношение s_1/s_2 , рассчитанное по методу Бонди, равно 1,2, а по методу аппроксимации сфера/цилиндр — 2,1. Отношение $(v_2^*/v_1^*)^{1/3}$ для этой пары равно 1,21, где $v_2^* = 17,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ (полистирол [13]) и $v_1^* = 9,54 \text{ см}^3/\text{моль}$ (метилэтилкетон [12]). Для пары бензол—полидиметилсилоксан [24] метод Бонди дает значение $(s_1/s_2) = 1,14$, а метод аппроксимации сфера/цилиндр — 1,67. Отношение $(v_2^*/v_1^*)^{1/3}$ для этой пары равно 1,1, где $v_2^* = 13,1 \text{ см}^3/\text{моль}$ (полидиметилсилоксан [13]) и $v_1^* = 9,8 \text{ см}^3/\text{моль}$ (бензол [12]). Эти два примера показывают, что расчеты отношения s_1/s_2 по уравнению (87) прекрасно согласуются с расчетами по методу Бонди и подтверждают вывод о том, что отношение молекулярной поверхности к объему обратно пропорционально $(v^*)^{1/3}$.

В следующем разделе будет показано, что в рамках решеточной теории жидкости отношение $v = v_1^*/v_2^*$ играет важную роль при определении совместимости полимеров.

IV. ПРЕДСКАЗАНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

А. Критерии совместимости

1. Теория Флори

Макмастер [21] провел обширный количественный анализ теории Флори в приложении к смесям полимеров. Полученные им результаты можно суммировать следующим образом:

а. Отрицательная или небольшая положительная величина параметра взаимодействия χ_{12} способствует совместимости. Малые положительные значения параметров взаимодействия приводят к фазовым диаграммам типа I, представленным на рис. 3.1, в то время как большие положительные значения дают диаграммы типа V. Отрицательные значения параметра взаимодействия обуславливают диаграммы типа III.

б. Низкий молекулярный вес одного или обоих компонентов способствует совместимости.

в. Близкие значения коэффициентов теплового расширения способствуют совместимости. Это одновременно означает, что характеристические температуры должны быть близки. Для достижения значительной совместимости двух полимеров молекулярных весов $2 \cdot 10^5$ и при значениях $\chi_{12} = 0$ необходимо, чтобы значения α для них отличались не более чем на 4% (или, что то же самое, характеристические температуры T^* полимеров не должны отличаться более чем на 200 К).

г. Если $\alpha_1 < \alpha_2$, или соответственно $T_1^* > T_2^*$, то для совместимости необходимо, чтобы $\gamma_1 > \gamma_2$ (γ_1 и γ_2 — термические коэффициенты давления) или соответственно $p_1^* > p_2^*$.

Суммируя изложенные результаты, можно сделать вывод, что поскольку для неполярных полимеров следует ожидать положительных значений χ_{12} , условиями, способствующими совместимости, являются низкие молекулярные веса и близкие характеристические температуры. При этом соотношения $T_1^* > T_2^*$ и $p_1^* > p_2^*$ способствуют совместимости, а соотношения $T_1^* > T_2^*$ и $p_1^* < p_2^*$ крайне неблагоприятны. Влияние отношения s_1/s_2 на совместимость систематически не исследовалось.

2. Решеточная теория жидкости

Условия совместимости полимеров можно определить, анализируя неравенство (81 а) для спинодали. Правая часть (ПЧ) этого неравенства положительна и имеет максимальное значение, равное

$$(\text{ПЧ})_{\max} = [(v r_1^0)^{1/2} + (r_2^0)^{1/2}]^2 / (r_1^0 r_2^0) \quad (88)$$

при критической концентрации ϕ_1^{kp}

$$\phi_1^{kp} = (r_2^0)^{1/2} / [(v r_1^0)^{1/2} + (r_2^0)^{1/2}]. \quad (89)$$

Для смеси полимеров как r_1^0 , так и r_2^0 очень велики и $(\Pi\chi)_{\max}$ стремится к нулю при приближении r_1^0 и r_2^0 к бесконечности. Поскольку член $\tilde{T}\psi^2 p^* \beta$ в левой части (ЛЧ) неравенства всегда положителен, смещение полимеров высокого молекулярного веса может произойти лишь в том случае, когда другой член в ЛЧ неравенства отрицателен. Отрицательное значение этого члена является необходимым и достаточным условием совместимости полимеров во всей области концентраций при низких температурах. При высоких температурах положительный член $\tilde{T}\psi^2 p^* \beta$ начинает превосходить этот отрицательный член, что приводит к появлению НКТС и к диаграмме типа III.

Условия, при которых член

$$f = (\phi_1 + v\phi_2)\chi + (1-v)\lambda_{12} \quad (90)$$

будет отрицательным во всей области составов, определить легко. Он является линейной функцией составов и достигает максимума либо при $\phi_1 = 0$, либо при $\phi_1 = 1$. Проведенные ранее исследования на растворах низкомолекулярных соединений показали, что χ — величина положительная для растворов неполярных или слабополярных компонентов [14]. В терминах безразмерного параметра взаимодействия ζ , который определен уравнением (78), положительные значения χ обычно означают, что $\zeta < 1$. Точным условием для ζ является

$$\zeta < (1 + \tau)/(2\tau^{1/2}); \quad \tau = T_1^*/T_2^* > 1. \quad (91)$$

Таким образом, можно ограничиться рассмотрением условий, при которых f отрицательно, а χ положительно. Когда χ положительно, ζ удовлетворяет неравенству (91). При этом возможны лишь два случая:

Случай 1: $\tau > 1$; $v > 1$.

Анализ производной $\partial f/\partial \phi_1$ показывает, что при этих условиях она отрицательна и f достигает максимума при $\phi_1 = 0$. Определяя f при $\phi_1 = 0$, получаем следующее неравенство для v :

$$v > v_{\min} = 2(1 - \zeta\tau^{1/2})/(3 + \tau - 4\zeta\tau^{1/2}). \quad (92)$$

Дальнейший анализ уравнения (92) показывает, что конечные положительные значения, большие единицы, параметр v может принимать лишь при условии

$$\zeta > \zeta_{\min} = (3 + \tau)/(4\tau^{1/2}). \quad (93)$$

Таким образом, оптимальные условия совместимости полимеров достигаются тогда, когда v и ζ удовлетворяют неравенствам (92) и (93). Изменения v_{\min} в зависимости от τ и ζ приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2
Значения v_{\min}^a в зависимости от τ и параметра взаимодействия ζ

τ	v_{\min}					
	$\zeta = 0,95$	$\zeta = 0,96$	$\zeta = 0,97$	$\zeta = 0,98$	$\zeta = 0,99$	$\zeta = 1,00$
1,05	∞	∞	∞	∞	3,71	1,01
1,10	∞	∞	∞	4,91	1,44	1,03
1,15	∞	∞	7,42	1,90	1,28	1,04
1,20	∞	15,86	2,49	1,56	1,22	1,05
1,25	∞	3,39	1,92	1,44	1,20	1,06
1,30	5,09	2,41	1,71	1,39	1,20	1,08
1,35	3,18	2,07	1,61	1,36	1,20	1,09
1,40	2,58	1,89	1,55	1,34	1,20	1,10
1,45	2,29	1,79	1,51	1,33	1,21	1,11
1,50	2,12	1,73	1,49	1,33	1,21	1,13
1,55	2,02	1,69	1,48	1,33	1,22	1,14
1,60	1,95	1,67	1,47	1,34	1,23	1,15
1,65	1,91	1,65	1,47	1,34	1,24	1,17
1,70	1,87	1,64	1,48	1,35	1,26	1,18
1,75	1,85	1,64	1,48	1,36	1,27	1,19

^a v_{\min} рассчитаны из уравнения (92). Например, если $\tau = 1,25$ и $\zeta = 0,98$, значение v должно превышать 1,44, для того чтобы для данной пары полимеров совместимость наблюдалась во всей области составов.

Случай 2: $\tau > 1$; $v < 1$.

В этом случае максимальное значение f_{\max} достигается при $\phi_1 = 1$ и для всех значений f не существует значений $v < 1$, для которых ϕ_1 отрицательно. Таким образом, при этих условиях совместимость во всей области составов маловероятна.

Мы видим, что условия случая 1 благоприятствуют совместимости, а случая 2 — нет. Объяснение этого заключено в величине теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$

$$\Delta H_{\text{см}} = r N k T [\tilde{p}\phi_1\phi_2\chi + (\tilde{p}_1\phi_1^0 - \tilde{p}\phi_1)/\tilde{T}_1 + (\tilde{p}_2\phi_2^0 - \tilde{p}\phi_2)/\tilde{T}_2] + p\Delta V_{\text{см}}, \quad (94)$$

которое в пределе для высокой плотности ($T \rightarrow 0$, $p \rightarrow \infty$) переходит в

$$\Delta H_{\text{см}}(\tilde{p} = \tilde{p}_1 = \tilde{p}_2 = 1) = r N k T \phi_1 \phi_2 [\chi - (v - 1)(\tau - 1)/\tilde{T}_2 (\phi_1 + v\phi_2)]. \quad (95)$$

Это выражение отличается от классического наличием члена, содержащего выражение $v - 1$. Этот член — прямое следствие правил смешения, и, как уже отмечалось выше, v является мерой отличия свойств, обусловленных разной величиной поверхностей молекул компонентов. Итак,

уравнение (95) показывает, что, даже если $\chi = 0$, возможно появление положительной или отрицательной теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$. Отрицательная теплота должна наблюдаться при $\nu > 1$ и $\tau > 1$, т.е. условия случая 1 благоприятствуют отрицательной теплоте смешения при низких температурах. Для $\Delta H_{\text{см}} < 0$ при низких температурах следует ожидать появления диаграммы типа III.

Влияние величины поверхности на теплоту смешения можно объяснить следующим образом: при $\nu = 1$ образование двух контактов 1—2 требует разрыва одного контакта 2—2 и одного контакта 1—1 (классическая точка зрения); при $\nu > 1$ образование двух 1—2 контактов требует, как и раньше, разрыва одного контакта 2—2 и лишь части контакта 1—1. Если взаимодействия 1—1 более сильные, чем взаимодействия 2—2 ($\tau > 1$), то рассмотренный процесс может быть энергетически выгодным и будет сопровождаться отрицательной теплотой смешения даже при $\chi > 0$.

Б. Сравнение теоретических предсказаний

Для предсказания совместимости полимеров как в рамках теории Флори, так и с позиции решеточной теории жидкости необходимо знать точные значения параметров уравнения состояния. При этом крайне важно, чтобы эти параметры для данной пары полимеров были определены из экспериментальных значений ρ , α и β (или γ), полученных при одинаковых температуре и давлении. Процедуры определения параметров уравнения состояния обсуждались в разд. II и III.

В табл. 3.3 приведены определенные при указанной температуре и атмосферном давлении параметры уравнения состояния для десяти различных полимеров. Кроме того, для каждого полимера на основании уравнения (96) были рассчитаны параметры растворимости при одинаковых условиях

$$\delta^2 = T\alpha/\beta. \quad (96)$$

При давлении, равном нулю, внутреннее давление $(\partial E/\partial V)_T$ равно $T\alpha/\beta$ и для жидкости Ван-дер-Ваальса плотность энергии когезии δ^2 равна внутреннему давлению. Кроме того, поскольку $\delta^2 \sim V^2$ для такой жидкости, то легко показать, что

$$\partial \ln \delta / \partial T|_p = -\alpha. \quad (97)$$

Температурная зависимость параметров растворимости может быть оценена по уравнению (97). Хорошим приближительным правилом является уменьшение δ на 0,1 (кал/см³)^{1/2} при увеличении температуры на 25°С.

1. Метод параметров растворимости

Согласно этому методу, совместимость будет наблюдаться в том случае, если разность параметров растворимости $\Delta \delta$ будет мала. Анализ величин параметров растворимости, приведенных в табл. 3.3, показывает, что для четырех пар полимеров $\Delta \delta < 0,2$. Этими парами являются: ПЭ—ПИБ, ПВА—ПЭО, ПВА—ПнБМА и ПЭО—ПММА. Для двух последних пар полимеров при расчетах были введены поправки на различную температуру, определенные по уравнению (97) или по приведенному выше правилу. Из этих четырех пар наименьшей разностью параметров растворимости $\Delta \delta$ (меньше чем 0,1) обладает пара ПЭО—ПММА. Таким образом, из 45 возможных пар, которые образуют приведенные в табл. 3.3 полимеры, наибольшей вероятностью совместимости обладает пара ПЭО—ПММА.

2. Теория Флори

Выше уже отмечалось, что для достижения совместимости характеристические температуры полимеров должны быть близки ($\Delta T^* < 200$ К). Более значительные разности ΔT^* допустимы лишь при условии $T_1^*/T_2^* > 1$ и $p_1^*/p_2^* > 1$. Сочетание соотношений $T_1^*/T_2^* > 1$ и $p_1^*/p_2^* < 1$ крайне неблагоприятно для совместимости. К сожалению, точные условия, определяющие отношения T_1^*/T_2^* и p_1^*/p_2^* , до сих пор не определены. Тем не менее эти общие критерии все же можно использовать.

Отметим, что для полистирола $T^* = 7950$ К и $p^* = 5060$ бар при 100°С и $T^* = 8660$ К и $p^* = 4950$ бар при 200°С. Такие изменения являются общей чертой теории Флори и решеточной теории жидкости: расчетные характеристические температуры имеют тенденцию возрастать с повышением температуры, для которой проводится расчет, в то время как характеристическое давление при этом лишь немного уменьшается. Для полистирола [25], полиэтилена [26], полиизобутилена [27] и полидиметилсилоксана [28] величина T^* возрастает со скоростью 70°/10°, т.е. $dT^*/dT \approx 7^\circ$.

Принимая во внимание температурную зависимость T^* , приведенные в табл. 3.3 результаты свидетельствуют о том, что имеется 5 пар полимеров, для которых ΔT^* меньше 200°: ПВА—ПЭО, ПВА—ПнБМА, ПВХ—ПИБ, ПЭ—ПнБМА и ПС—ПИБ. Для двух последних пар критерий $p_1^*/p_2^* > 1$ при $T_1^*/T_2^* > 1$ значительно нарушен.

3. Решеточная теория жидкости

Результаты опубликованных исследований для растворов низкомолекулярных соединений [14] и неопубликованные результаты исследования растворов нескольких полимеров [29] показывают, что для раство-

Таблица 3.3
Параметры уравнения состояния из теории Флори и решеточной теории жидкости и параметры растворимости для десяти полимеров^a

Полимер	T^*, K	$\rho^*, g/cm^3$	$v^*, cm^3/моль$	χ	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6	χ_7	χ_8	χ_9	χ_{10}	χ_{11}	χ_{12}	χ_{13}	χ_{14}	χ_{15}	χ_{16}	χ_{17}	χ_{18}	χ_{19}	χ_{20}	χ_{21}	χ_{22}	χ_{23}	χ_{24}	χ_{25}	χ_{26}	χ_{27}	χ_{28}	χ_{29}	χ_{30}	χ_{31}	χ_{32}	χ_{33}	χ_{34}	χ_{35}	χ_{36}	χ_{37}	χ_{38}	χ_{39}	χ_{40}	χ_{41}	χ_{42}	χ_{43}	χ_{44}	χ_{45}	χ_{46}	χ_{47}	χ_{48}	χ_{49}	χ_{50}	χ_{51}	χ_{52}	χ_{53}	χ_{54}	χ_{55}	χ_{56}	χ_{57}	χ_{58}	χ_{59}	χ_{60}	χ_{61}	χ_{62}	χ_{63}	χ_{64}	χ_{65}	χ_{66}	χ_{67}	χ_{68}	χ_{69}	χ_{70}	χ_{71}	χ_{72}	χ_{73}	χ_{74}	χ_{75}	χ_{76}	χ_{77}	χ_{78}	χ_{79}	χ_{80}	χ_{81}	χ_{82}	χ_{83}	χ_{84}	χ_{85}	χ_{86}	χ_{87}	χ_{88}	χ_{89}	χ_{90}	χ_{91}	χ_{92}	χ_{93}	χ_{94}	χ_{95}	χ_{96}	χ_{97}	χ_{98}	χ_{99}	χ_{100}	χ_{101}	χ_{102}	χ_{103}	χ_{104}	χ_{105}	χ_{106}	χ_{107}	χ_{108}	χ_{109}	χ_{110}	χ_{111}	χ_{112}	χ_{113}	χ_{114}	χ_{115}	χ_{116}	χ_{117}	χ_{118}	χ_{119}	χ_{120}	χ_{121}	χ_{122}	χ_{123}	χ_{124}	χ_{125}	χ_{126}	χ_{127}	χ_{128}	χ_{129}	χ_{130}	χ_{131}	χ_{132}	χ_{133}	χ_{134}	χ_{135}	χ_{136}	χ_{137}	χ_{138}	χ_{139}	χ_{140}	χ_{141}	χ_{142}	χ_{143}	χ_{144}	χ_{145}	χ_{146}	χ_{147}	χ_{148}	χ_{149}	χ_{150}	χ_{151}	χ_{152}	χ_{153}	χ_{154}	χ_{155}	χ_{156}	χ_{157}	χ_{158}	χ_{159}	χ_{160}	χ_{161}	χ_{162}	χ_{163}	χ_{164}	χ_{165}	χ_{166}	χ_{167}	χ_{168}	χ_{169}	χ_{170}	χ_{171}	χ_{172}	χ_{173}	χ_{174}	χ_{175}	χ_{176}	χ_{177}	χ_{178}	χ_{179}	χ_{180}	χ_{181}	χ_{182}	χ_{183}	χ_{184}	χ_{185}	χ_{186}	χ_{187}	χ_{188}	χ_{189}	χ_{190}	χ_{191}	χ_{192}	χ_{193}	χ_{194}	χ_{195}	χ_{196}	χ_{197}	χ_{198}	χ_{199}	χ_{200}	χ_{201}	χ_{202}	χ_{203}	χ_{204}	χ_{205}	χ_{206}	χ_{207}	χ_{208}	χ_{209}	χ_{210}	χ_{211}	χ_{212}	χ_{213}	χ_{214}	χ_{215}	χ_{216}	χ_{217}	χ_{218}	χ_{219}	χ_{220}	χ_{221}	χ_{222}	χ_{223}	χ_{224}	χ_{225}	χ_{226}	χ_{227}	χ_{228}	χ_{229}	χ_{230}	χ_{231}	χ_{232}	χ_{233}	χ_{234}	χ_{235}	χ_{236}	χ_{237}	χ_{238}	χ_{239}	χ_{240}	χ_{241}	χ_{242}	χ_{243}	χ_{244}	χ_{245}	χ_{246}	χ_{247}	χ_{248}	χ_{249}	χ_{250}	χ_{251}	χ_{252}	χ_{253}	χ_{254}	χ_{255}	χ_{256}	χ_{257}	χ_{258}	χ_{259}	χ_{260}	χ_{261}	χ_{262}	χ_{263}	χ_{264}	χ_{265}	χ_{266}	χ_{267}	χ_{268}	χ_{269}	χ_{270}	χ_{271}	χ_{272}	χ_{273}	χ_{274}	χ_{275}	χ_{276}	χ_{277}	χ_{278}	χ_{279}	χ_{280}	χ_{281}	χ_{282}	χ_{283}	χ_{284}	χ_{285}	χ_{286}	χ_{287}	χ_{288}	χ_{289}	χ_{290}	χ_{291}	χ_{292}	χ_{293}	χ_{294}	χ_{295}	χ_{296}	χ_{297}	χ_{298}	χ_{299}	χ_{300}	χ_{301}	χ_{302}	χ_{303}	χ_{304}	χ_{305}	χ_{306}	χ_{307}	χ_{308}	χ_{309}	χ_{310}	χ_{311}	χ_{312}	χ_{313}	χ_{314}	χ_{315}	χ_{316}	χ_{317}	χ_{318}	χ_{319}	χ_{320}	χ_{321}	χ_{322}	χ_{323}	χ_{324}	χ_{325}	χ_{326}	χ_{327}	χ_{328}	χ_{329}	χ_{330}	χ_{331}	χ_{332}	χ_{333}	χ_{334}	χ_{335}	χ_{336}	χ_{337}	χ_{338}	χ_{339}	χ_{340}	χ_{341}	χ_{342}	χ_{343}	χ_{344}	χ_{345}	χ_{346}	χ_{347}	χ_{348}	χ_{349}	χ_{350}	χ_{351}	χ_{352}	χ_{353}	χ_{354}	χ_{355}	χ_{356}	χ_{357}	χ_{358}	χ_{359}	χ_{360}	χ_{361}	χ_{362}	χ_{363}	χ_{364}	χ_{365}	χ_{366}	χ_{367}	χ_{368}	χ_{369}	χ_{370}	χ_{371}	χ_{372}	χ_{373}	χ_{374}	χ_{375}	χ_{376}	χ_{377}	χ_{378}	χ_{379}	χ_{380}	χ_{381}	χ_{382}	χ_{383}	χ_{384}	χ_{385}	χ_{386}	χ_{387}	χ_{388}	χ_{389}	χ_{390}	χ_{391}	χ_{392}	χ_{393}	χ_{394}	χ_{395}	χ_{396}	χ_{397}	χ_{398}	χ_{399}	χ_{400}	χ_{401}	χ_{402}	χ_{403}	χ_{404}	χ_{405}	χ_{406}	χ_{407}	χ_{408}	χ_{409}	χ_{410}	χ_{411}	χ_{412}	χ_{413}	χ_{414}	χ_{415}	χ_{416}	χ_{417}	χ_{418}	χ_{419}	χ_{420}	χ_{421}	χ_{422}	χ_{423}	χ_{424}	χ_{425}	χ_{426}	χ_{427}	χ_{428}	χ_{429}	χ_{430}	χ_{431}	χ_{432}	χ_{433}	χ_{434}	χ_{435}	χ_{436}	χ_{437}	χ_{438}	χ_{439}	χ_{440}	χ_{441}	χ_{442}	χ_{443}	χ_{444}	χ_{445}	χ_{446}	χ_{447}	χ_{448}	χ_{449}	χ_{450}	χ_{451}	χ_{452}	χ_{453}	χ_{454}	χ_{455}	χ_{456}	χ_{457}	χ_{458}	χ_{459}	χ_{460}	χ_{461}	χ_{462}	χ_{463}	χ_{464}	χ_{465}	χ_{466}	χ_{467}	χ_{468}	χ_{469}	χ_{470}	χ_{471}	χ_{472}	χ_{473}	χ_{474}	χ_{475}	χ_{476}	χ_{477}	χ_{478}	χ_{479}	χ_{480}	χ_{481}	χ_{482}	χ_{483}	χ_{484}	χ_{485}	χ_{486}	χ_{487}	χ_{488}	χ_{489}	χ_{490}	χ_{491}	χ_{492}	χ_{493}	χ_{494}	χ_{495}	χ_{496}	χ_{497}	χ_{498}	χ_{499}	χ_{500}	χ_{501}	χ_{502}	χ_{503}	χ_{504}	χ_{505}	χ_{506}	χ_{507}	χ_{508}	χ_{509}	χ_{510}	χ_{511}	χ_{512}	χ_{513}	χ_{514}	χ_{515}	χ_{516}	χ_{517}	χ_{518}	χ_{519}	χ_{520}	χ_{521}	χ_{522}	χ_{523}	χ_{524}	χ_{525}	χ_{526}	χ_{527}	χ_{528}	χ_{529}	χ_{530}	χ_{531}	χ_{532}	χ_{533}	χ_{534}	χ_{535}	χ_{536}	χ_{537}	χ_{538}	χ_{539}	χ_{540}	χ_{541}	χ_{542}	χ_{543}	χ_{544}	χ_{545}	χ_{546}	χ_{547}	χ_{548}	χ_{549}	χ_{550}	χ_{551}	χ_{552}	χ_{553}	χ_{554}	χ_{555}	χ_{556}	χ_{557}	χ_{558}	χ_{559}	χ_{560}	χ_{561}	χ_{562}	χ_{563}	χ_{564}	χ_{565}	χ_{566}	χ_{567}	χ_{568}	χ_{569}	χ_{570}	χ_{571}	χ_{572}	χ_{573}	χ_{574}	χ_{575}	χ_{576}	χ_{577}	χ_{578}	χ_{579}	χ_{580}	χ_{581}	χ_{582}	χ_{583}	χ_{584}	χ_{585}	χ_{586}	χ_{587}	χ_{588}	χ_{589}	χ_{590}	χ_{591}	χ_{592}	χ_{593}	χ_{594}	χ_{595}	χ_{596}	χ_{597}	χ_{598}	χ_{599}	χ_{600}	χ_{601}	χ_{602}	χ_{603}	χ_{604}	χ_{605}	χ_{606}	χ_{607}	χ_{608}	χ_{609}	χ_{610}	χ_{611}	χ_{612}	χ_{613}	χ_{614}	χ_{615}	χ_{616}	χ_{617}	χ_{618}	χ_{619}	χ_{620}	χ_{621}	χ_{622}	χ_{623}	χ_{624}	χ_{625}	χ_{626}	χ_{627}	χ_{628}	χ_{629}	χ_{630}	χ_{631}	χ_{632}	χ_{633}	χ_{634}	χ_{635}	χ_{636}	χ_{637}	χ_{638}	χ_{639}	χ_{640}	χ_{641}	χ_{642}	χ_{643}	χ_{644}	χ_{645}	χ_{646}	χ_{647}	χ_{648}	χ_{649}	χ_{650}	χ_{651}	χ_{652}	χ_{653}	χ_{654}	χ_{655}	χ_{656}	χ_{657}	χ_{658}	χ_{659}	χ_{660}	χ_{661}	χ_{662}	χ_{663}	χ_{664}	χ_{665}	χ_{666}	χ_{667}	χ_{668}	χ_{669}	χ_{670}	χ_{671}	χ_{672}	χ_{673}	χ_{674}	χ_{675}	χ_{676}	χ_{677}	χ_{678}	χ_{679}	χ_{680}	χ_{681}	χ_{682}	χ_{683}	χ_{684}	χ_{685}	χ_{686}	χ_{687}	χ_{688}	χ_{689}	χ_{690}	χ_{691}	χ_{692}	χ_{693}	χ_{694}	χ_{695}	χ_{696}	χ_{697}	χ_{698}	χ_{699}	χ_{700}	χ_{701}	χ_{702}	χ_{703}	χ_{704}	χ_{705}	χ_{706}	χ_{707}	χ_{708}	χ_{709}	χ_{710}	χ_{711}	χ_{712}	χ_{713}	χ_{714}	χ_{715}	χ_{716}	χ_{717}	χ_{718}	χ_{719}	χ_{720}	χ_{721}	χ_{722}	χ_{723}	χ_{724}	χ_{725}	χ_{726}	χ_{727}	χ_{728}	χ_{729}	χ_{730}
---------	----------	------------------	------------------	--------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Таблица 3.4

Результаты предсказания совместимости^a

Метод параметров растворимости	Теория Флори	Решеточная теория жидкости
ПЭО — ПММА ПЭ — ПИБ ПВА — ПЭО ПВА — ПнБМА	ПВА — ПЭО ПВА — ПнБМА ПВХ — ПИБ	ПЭО — ПММА ПЭО — ПС ПЭО — ПИБ ПВА — ПИБ ПнБМА — ПИБ ПС — ПДМФО

^a Из 45 возможных пар полимеров, собранных в табл. 3.3, здесь приведены те, в которых, согласно каждой теории, совместимость наиболее вероятна.

представленных в табл. 3.3, для которой имеются [32—34] доказательства совместимости, является пара ПС—ПДМФО, хотя лишь решеточная теория жидкости предсказывает совместимость этой пары.

Эти результаты и сравнения наводят на мысль, что теория Флори не обладает столь хорошей способностью предсказывать, как метод параметров растворимости или решеточная теория жидкости, однако этот вывод может быть ошибочным, поскольку теория Флори до сих пор полностью еще не проанализирована. Необходимо разработать более точные критерии для теории Флори и провести больше сравнений с экспериментом, прежде чем мы сможем сделать вывод, какая из теорий лучше, если вообще какой-либо из них можно будет отдать предпочтение. В настоящее же время при оценке совместимости данной пары полимеров можно рекомендовать использовать все три теоретических подхода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Freeman P.I., Rowlinson J.S., *Polymer*, **1**, 20 (1960).
2. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3515 (1964).
3. Flory P.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1833 (1965).
4. Eichinger B.E., Flory P.J., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035 (1968).
5. Flory P.J., *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 7 (1970).
6. Patterson D., *J. Polym. Sci.*, **C 16**, 3379 (1968).
7. Patterson D., *Macromolecules*, **2**, 672 (1969).
8. Patterson D., Delmas G., *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 98 (1970).
9. Biros J., Zeman L., Patterson D., *Macromolecules*, **4**, 30 (1971).

10. Prigogine I., *The Molecular Theory of Solutions*, Chapter XVI, North-Holland Publ., Amsterdam, 1957.
11. Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Chapter 12, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
12. Sanchez I.C., Lacombe R.H., *J. Phys. Chem.*, **80**, 2352 (1976).
13. Sanchez I.C., Lacombe R.H., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **15**, 71 (1977).
14. Lacombe R.H., Sanchez I.C., *J. Phys. Chem.*, **80**, 2568 (1976).
15. Simha R., Somcynsky T., *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).
16. Somcynsky T., Simha R., *J. Appl. Phys.*, **42**, 4545 (1971).
17. Nose T., *Polym. J.*, **2**, 124 (1971).
18. Nose T., *Polym. J.*, **2**, 427 (1971).
19. Curro J.G., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* **C11**, 312 (1974).
20. Beret S., Prausnitz J.M., *Macromolecules*, **8**, 878 (1975).
21. McMaster L.P., *Macromolecules*, **6**, 760 (1973).
22. Bondi A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
23. Flory P.J., Hocker H., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2258 (1971).
24. Flory P.J., Shih H., *Macromolecules*, **5**, 761 (1972).
25. Hocker H., Blake G.J., Flory P.J., *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 2251 (1971).
26. Orwoll R.A., Flory P.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 6814 (1967).
27. Eichinger B.E., Flory P.J., *Macromolecules*, **1**, 285 (1968).
28. Shih H., Flory P.J., *Macromolecules*, **5**, 758 (1972).
29. Unpublished data of Karasz F.E. and MacNight W.J., University of Massachusetts.
30. Krause S., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **7**, 251 (1972).
31. Hoffman D.M., unpublished data, University of Massachusetts.
32. MacNight W.J., Karasz F.E., Stoelting J., *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 133 (1970).
33. MacNight W.J., Karasz F.E., Stoelting J., in: "Multicomponent Polymer Systems", *Adv. Chem. Ser.* **99**, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971.
34. Shultz A.R., Beach B.M., *Macromolecules*, **7**, 902 (1974).
35. Booth C., Devoy C.J., *Polymer*, **12**, 309 (1971).
36. McKinney J.E., Goldstein M., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **78A**, 331 (1974).
37. Olabisi O., Simha R., *Macromolecules*, **8**, 206 (1975).
38. Hellwege K., Knappe W., Lehman P., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **193**, 16 (1962).
39. McGowan J.C., *Polymer*, **10**, 841 (1969).

РАЗДЕЛЕНИЕ НА ФАЗЫ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕР

Т. Квей, Т. Уэнг

T. K. Kwei, T. T. Wang,
Bell Laboratories,
Murray Hill, New Jersey

I. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе рассмотрено фазовое состояние полимерных смесей. В ней обсуждены устойчивость полимерной смеси и распад ее на несколько фаз; при этом особое внимание уделено рассмотрению кривых фазового равновесия, состава фаз и кинетике разделения на фазы.

Условием термодинамического равновесия двух фаз является равенство химических потенциалов каждого компонента в двух фазах. Ради простоты изложения ограничимся рассмотрением бинарных систем. Условием сосуществования двух фаз, отвечающим двум точкам на бина-

$$\mu_1 = \mu'_1, \quad \mu_2 = \mu'_2, \quad (1)$$

где штрих в верхнем индексе относится ко второй фазе. Геометрическое место точек, отвечающих условию

$$\partial^2 \Delta G / \partial \phi_1 \partial \phi_2 = 0, \quad (2)$$

на диаграмме свободная энергия—состав представляет собой спинодали. В критической точке, являющейся предельной температурой разделения на фазы, значения второй и третьей производной свободной энергии равны нулю.

Сложность термодинамического анализа фазового равновесия в полимерных системах заключается в трудности выбора подходящего выражения для свободной энергии смешения полимеров и необходимости учета их полидисперсности. Рассмотрим сначала простейший случай бинарной смеси монодисперсных полимеров. Предположим, что в этом случае справедливо выражение Флори-Хаггинса для свободной энер-

гии смешения и что параметр взаимодействия не зависит от концентрации, т. е.

$$\Delta G/RT = [\phi_1 x_1^{-1} \ln \phi_1 + \phi_2 x_2^{-1} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2], \quad (3)$$

где ΔG —свободная энергия смешения в расчете на 1 моль ячеек решетки, ϕ —объемная доля компонентов, а x —длина полимерной цепи, выраженная числом повторяющихся звеньев цепи, каждое из которых занимает одну ячейку решетки. В критической точке

$$\phi_{1кр} = x_1^{1/2} / (x_1^{1/2} + x_2^{1/2}), \quad (4)$$

$$\chi_{кр} = 1/2 (x_1^{-1/2} + x_2^{-1/2})^2, \quad (5)$$

а уравнение спинодали имеет вид

$$\chi_{сп} = 1/2 (x_1^{-1} \phi_1^{-1} + x_2^{-1} \phi_2^{-1}). \quad (6)$$

Большое число работ посвящено выяснению влияния на условия фазового равновесия полидисперсности полимеров. Читателю, интересующемуся этим вопросом, следует обратиться к работам Кёнигсфельда с сотр. [1—3].

Если оба полимера полидисперсны, то члены $(\phi_1 x_1^{-1} \ln \phi_1)$ и $(\phi_2 x_2^{-1} \ln \phi_2)$ в уравнении (3) должны быть заменены на $\sum \phi_{1i} x_{1i}^{-1} \ln \phi_{1i}$ и $\sum \phi_{2i} x_{2i}^{-1} \ln \phi_{2i}$ соответственно. В этом случае уравнение спинодали имеет вид

$$2\chi_{сп} = (\phi_1 x_{w1})^{-1} + (\phi_2 x_{w2})^{-1}, \quad (7)$$

а состав смеси в критической точке передается соотношением

$$\phi_{1кр} = 1 / (1 + x_{w1} x_{z2}^{1/2} / x_{w2} x_{z1}^{1/2}), \quad (8)$$

где x_w и x_z —средневесовая и z-средняя длины цепи. Таким образом, смесь двух полидисперсных полимеров можно рассматривать как квазибинарную систему, если использовать соответствующие усредненные значения их молекулярных весов.

Если χ зависит от состава смеси, то приведенные выше выражения принимают вид

$$2\chi - 2(1 - 2\phi_1) \partial \chi / \partial \phi_1 = \phi_1 \phi_2 \partial^2 \chi / \partial \phi_1^2 = (\phi_1 x_{w1})^{-1} + (\phi_2 x_{w2})^{-1} \quad (9)$$

для спинодали и

$$\begin{aligned} -6 \partial \chi / \partial \phi_1 + 3(1 - 2\phi_1) \partial^2 \chi / \partial \phi_1^2 + \phi_1 \phi_2 \partial^3 \chi / \partial \phi_1^3 \\ = x_{z1} / x_{w1}^2 \phi_1^2 - x_{z2} / x_{w2}^2 \phi_2^2 \end{aligned} \quad (10)$$

для состава в критической точке.

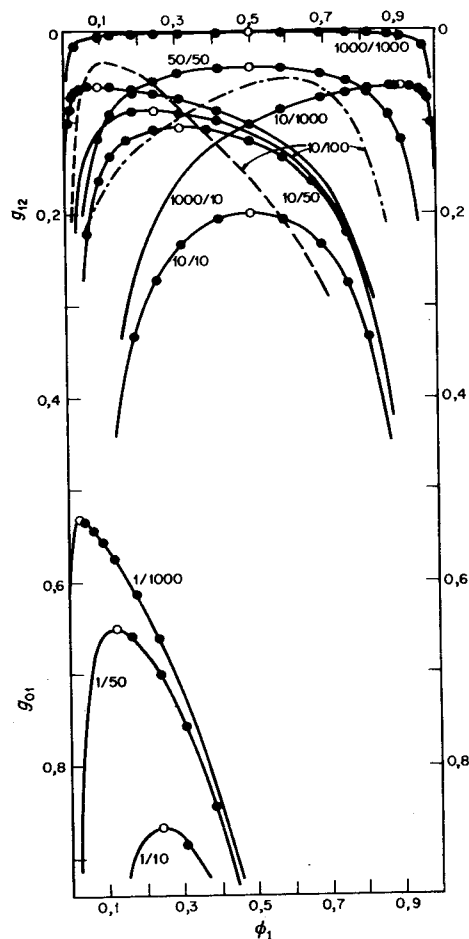


Рис. 4.1. Спинодали (сплошные линии) и критические точки (○) для квазибинарных систем, показывающие относительное местоположение нестабильных областей в смесях двух полидисперсных полимеров (верхние кривые, параметр взаимодействия g_{12}) и в растворах полидисперсного полимера в низкомолекулярном растворителе (нижние кривые, параметр взаимодействия g_{01}). Рядом с кривыми указаны соотношения x_{w1}/x_{w2} . Две спинодали (пунктирная и штрихпунктирная линии) построены с учетом концентрационной зависимости g_{12} (соответственно $\partial g_{12}/\partial \phi_1$ равно $-0,1$ и $+0,1$).

Критические точки в максимуме спинодалей соответствуют значению α_2/α_1 , равному 1. Точки, расположенные на правых ветвях кривых, соответствуют следующим значениям α_2/α_1 (слева направо): 0,5; 0,2; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01; 0,001. Точки, расположенные на левых ветвях кривых, соответствуют следующим значениям α_2/α_1 (справа налево): 2; 5; 10; 20; 50; 100; 1000. Величины α_2 и α_1 означают x_{22}/x_{w2} и x_{21}/x_{w1} .

Кёнигсфельд построил ряд теоретических кривых точек помутнения и спинодалей (рис. 4.1). (Заметим, что вместо символа χ Кёнигсфельд использовал символ g .) Положение критической точки, а также форма теоретических кривых точек помутнения и спинодалей заметно зависят от различия молекулярно-весовых распределений двух полимеров.

Экспериментальные данные (рис. 4.2) качественно подтверждают правильность этих теоретических предсказаний. Однако зависимость χ от ϕ (по крайней мере квадратичная) может приводить также к двухгорбой форме кривой точек помутнения (рис. 4.3).

Более важной проблемой является нахождение правильного выражения для свободной энергии смешения. Преимущества и недостатки использования для этой цели уравнения состояния проанализированы в гл. 3. Термодинамические теории растворов полимеров Паттерсона [5] и Флори [6] позволяют лучше понять причину существования нижней критической температуры смешения. Сущность этого явления была понята в последние десять лет, и поэтому в настоящее время ему отводят важное место при обсуждении проблемы фазового разделения. Примером использования теории Флори для вывода уравнений бинодали, спинодали и определения критических условий является работа Макмастера [7]. В своих расчетах Макмастер принимает за сегмент истинное повторяющееся звено полимерной молекулы, и поэтому масса звена в его уравнении имеет точное значение. Далее, он допускает возможность изменения числа внешних степеней свободы при смешении. В остальном его уравнение идентично уравнению Флори, а X_{12} и Q_{12}

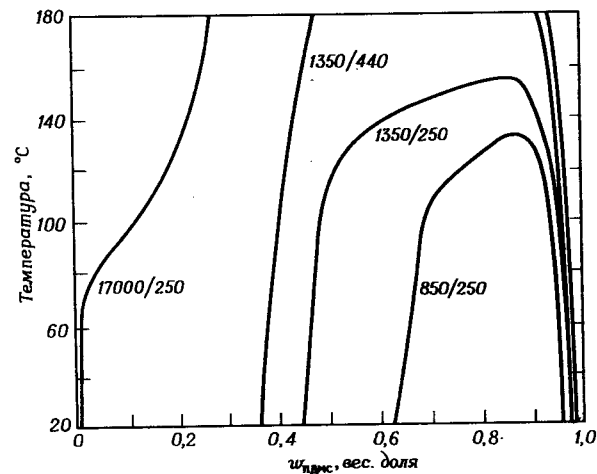


Рис. 4.2. Экспериментальные кривые точек помутнения для смесей жидких полидиметилсилоксанов (M 17000, 1350 и 850) и полиизобутиленов (M 440, 250).

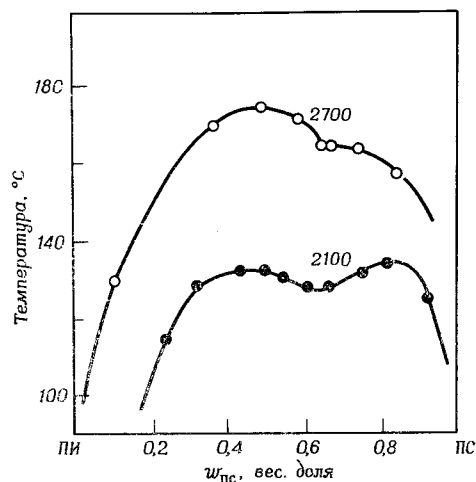


Рис. 4.3. Экспериментальные кривые точек помутнения для системы полиизопрен (\$M_n\$ 2700)—полистирол (\$M\$ указаны у кривых).

означают в нем энергетический и энтропийный параметры взаимодействия разнородных сегментов. Отправным пунктом в выводе выражения для химического потенциала бинарных монодисперсных систем служит соотношение

$$\Delta\mu_1 = (\partial\Delta G/\partial N_1)_{T,V,N_2} + (\partial\Delta G/\partial \bar{v})_{T,V,N_2} (\partial \bar{v}/\partial N_2)_{T,V,N_1}. \quad (11)$$

В уравнении (11) \$\bar{v}\$ — приведенный объем. Второй член в правой части этого уравнения вносит лишь малый вклад в \$\Delta\mu_1\$ при низком давлении, и Флори им пренебрегает. Макмастер оставляет этот член, чтобы учесть влияние давления и температурного коэффициента давления. Уравнения Макмастера слишком громоздки, чтобы их рассматривать здесь. Однако результаты его расчетов приведены в разд. II.

II. ВЕРХНЯЯ И НИЖНЯЯ КРИТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СМЕШЕНИЯ

Если первоначально гомогенная смесь разделяется на фазы при понижении температуры, то кривая точек помутнения представляет собой кривую, выпуклую вверх. Такая форма кривой отвечает существованию верхней критической температуры смешения (ВКТС). Максимум этой кривой смещается в сторону более высоких температур при увеличении молекулярного веса полимера. Для многих систем полимер—растворитель и полимер—полимер наблюдается также уменьшение взаимной

растворимости компонентов при увеличении температуры. В этих случаях кривая точек помутнения вогнута и критическая температура в минимуме на этой кривой называется нижней критической температурой смешения (НКТС), хотя в действительности она может находиться при более высоких температурах, чем ВКТС. Нижняя критическая температура смешения сдвигается в сторону более низких температур при увеличении молекулярного веса полимера. Отличную исходную информацию о системах с НКТС представляют результаты исследования Паттерсона [8] и Канеко [9, 10] смесей полимер—растворитель.

А. Система с ВКТС

В центре большинства первых экспериментальных исследований находилось изучение совместимости полимеров при комнатной температуре. Если исследователи находили совместимую пару полимеров, то они не видели необходимости выяснения возможности разделения этой смеси на фазы при температурах ниже комнатной. Кроме этого, экспериментальное изучение фазового разделения при низких температурах всегда осложнялось кинетическими факторами, особенно в случае высоких температур стеклования полимерных смесей. (Был опубликован только один пример разделения на фазы при низких температурах: в смеси натуральный каучук—бутадиенстирольный каучук [3].) По этим причинам литературные данные по ВКТС относятся обычно к смесям полимеров со средними молекулярными весами, в которых происходит макроскопическое разделение фаз на жидкие слои и в которых состав сосуществующих фаз может быть определен стандартными аналитическими методами. Примерами систем подобного рода являются смеси полиизобутилен—полидиметилсилоксан [4], полистирол—полиизопрен [11], а также, по-видимому, полиэтиленоксид—полипропиленоксид [12].

Б. Системы с НКТС

Полистирол и поливинилхлорид были первой обнаруженной парой полимеров, в смеси которых происходит термически индуцированное разделение на фазы [13]. Затем установили, что смеси поликапролактон—сополимер стирола с акрилонитрилом [7] и полиметилметакрилат—сополимер стирола с акрилонитрилом [14] также относятся к системам с НКТС.

Для того чтобы графически продемонстрировать влияние молекулярного веса полимеров, их параметра взаимодействия, коэффициента теплового расширения и термического коэффициента давления на вид фазовых диаграмм и спинодалей, ниже приведены бинадали и спинодали, теоретически построенные Макмастером [7] для модельных бинарных смесей монодисперсных полимеров. Исходные параметры, использованные автором для расчета, представлены в табл. 4.1. Важным выводом, который следует из этого теоретического анализа, является

Таблица 4.1

Параметры, использованные для построения основных теоретических фазовых диаграмм для системы полимер—полимер

Компонент	M	m	ρ , г/см ³	α , К ⁻¹	γ , атм/К	T, °C
1	50 000	104	1,005	$5,80 \cdot 10^{-4}$	8,47	135
2	4 000	58	1,055	$7,23 \cdot 10^{-4}$	7,24	135

Свойства смеси: $X_{12} = Q_{12} = 0$; $s_1/s_2 = 1,56$

3	100 000	104	1,005	$5,80 \cdot 10^{-4}$	8,47	135
4	100 000	104	1,005	$6,15 \cdot 10^{-4}$	8,47	135

Свойства смеси: $X_{12} = Q_{12} = 0$; $s_1/s_2 = 1,0$

то, что смеси полимер—полимер должны, как правило, являться системами с НКТС.

1. Влияние молекулярного веса

Взаимная растворимость полимеров уменьшается при увеличении молекулярного веса любого из компонентов. При значительном различии молекулярных весов полимеров форма бинодалей и спинодалей всегда становится асимметричной (рис. 4.4).

2. Влияние коэффициента теплового расширения

Паттерсон в 1962 г. обнаружил, что большое различие в значениях коэффициентов теплового расширения α растворителя и полимера — главная причина, обуславливающая существование НКТС. Согласно Макмастеру (рис. 4.5), растворимость полимеров друг в друге чувствительна даже к небольшому различию их коэффициентов теплового расширения. Различие в значениях α только на 10% может сдвигать НКТС в область температур ниже -100°C и приводить к практически полной несовместимости полимеров в обычных условиях.

3. Влияние температурного коэффициента давления

Температурный коэффициент давления γ является предметом рассмотрения вследствие его связи с приведенной переменной — характеристическим параметром давления. Из рис. 4.6 видно, что влияние различия значений γ компонентов на вид фазовой диаграммы также значительно.

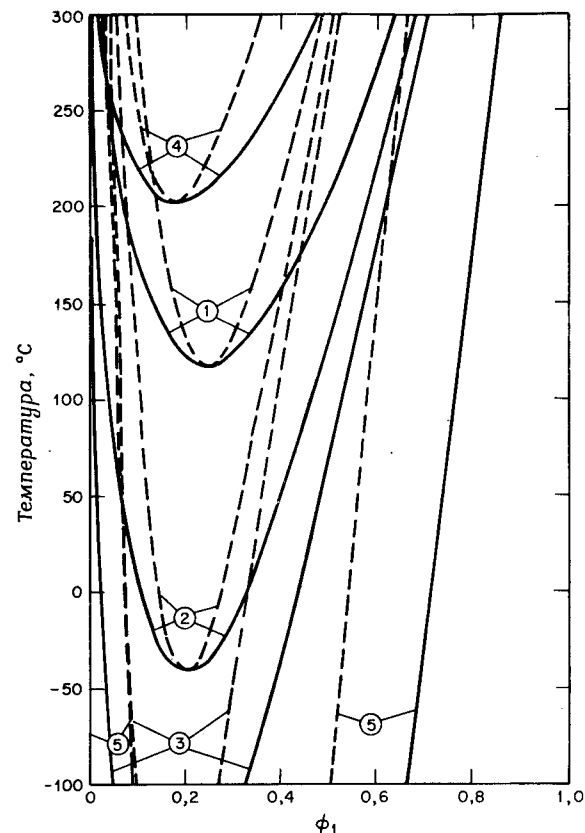


Рис. 4.4. Влияние молекулярного веса компонентов 1 и 2 на форму и положение бинодалей (сплошные линии) и спинодалей (штриховые линии).

Кривая	Мол. вес
1	M_1 30 000
2	M_1 50 000
3	M_1 80 000
4	M_2 3 000
5	M_2 6 000

4. Влияние параметров взаимодействия X_{12} и Q_{12}

Фазовые диаграммы для различных значений энергетического параметра взаимодействия X_{12} , начиная с небольших отрицательных и кончая небольшими положительными значениями, приведены на рис. 4.7. При уменьшении X_{12} от нуля до небольших отрицательных значений бинодали и спинодали становятся более плоскими, но общая форма

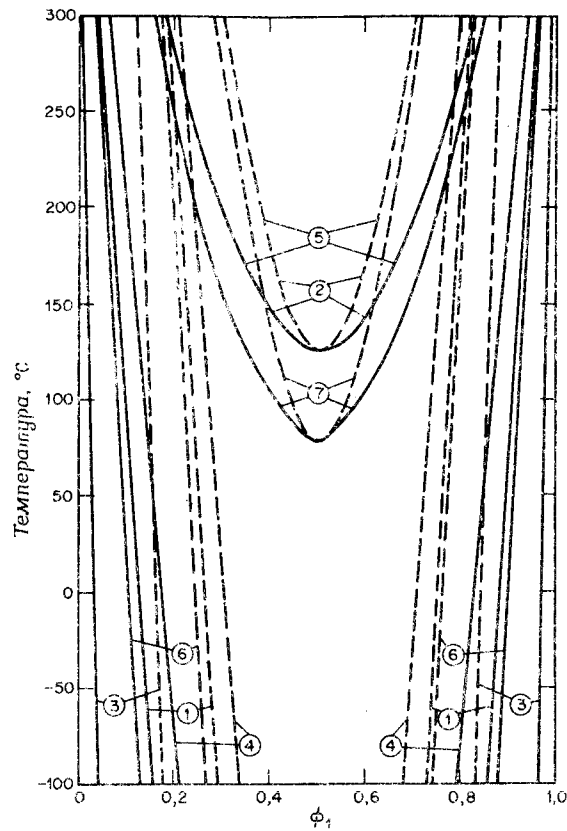


Рис. 4.5. Влияние молекулярного веса компонентов и их коэффициентов теплового расширения на форму бинадалей (сплошные линии) и спинодалей (штриховые линии), $\alpha_1 = 0,580 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Кривая	Мол. вес $M_1 = M_2$	α_2 , 10^3 K^{-1}	Относительная разность $\frac{(\alpha_2 - \alpha_1)}{\alpha_1} \cdot 100\%$
1	50 000	0,640	10,3
2	50 000	0,630	8,6
3	100 000	0,630	8,6
4	100 000	0,620	6,9
5	100 000	0,615	6,0
6	200 000	0,610	5,2
7	200 000	0,605	4,3

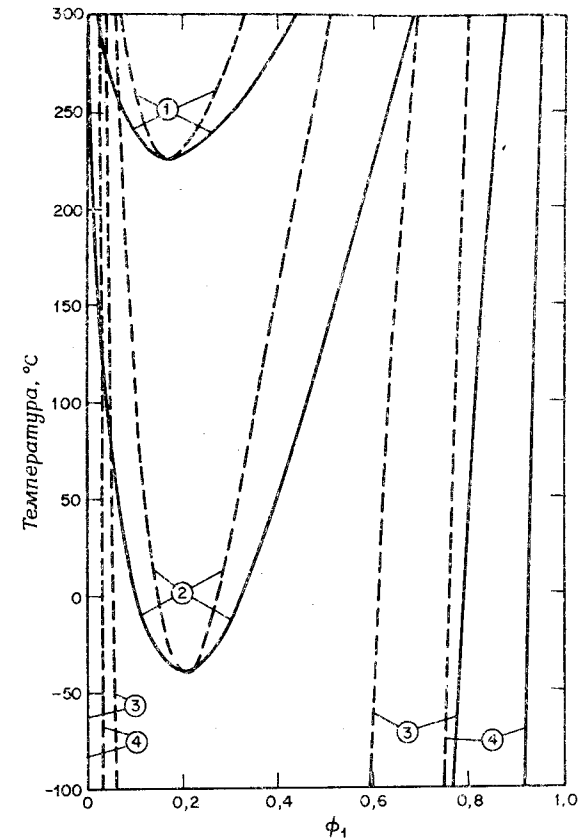


Рис. 4.6. Влияние температурного коэффициента давления на форму бинадалей (сплошные линии) и спинодалей (штриховые линии).

Кривая	γ_2 , атм/К
1	6,50
2	7,24
3	8,47
4	10,00

этих кривых существенно не изменяется. При небольших положительных значениях X_{12} существует как ВКТС, так и НКТС. Кривые с ВКТС и НКТС могут налагаться друг на друга, в результате чего фазовые диаграммы принимают вид «песочных часов», который иногда наблюдается в системах полимер — растворитель.

Энтропийный параметр взаимодействия Q_{12} появляется в выраже-

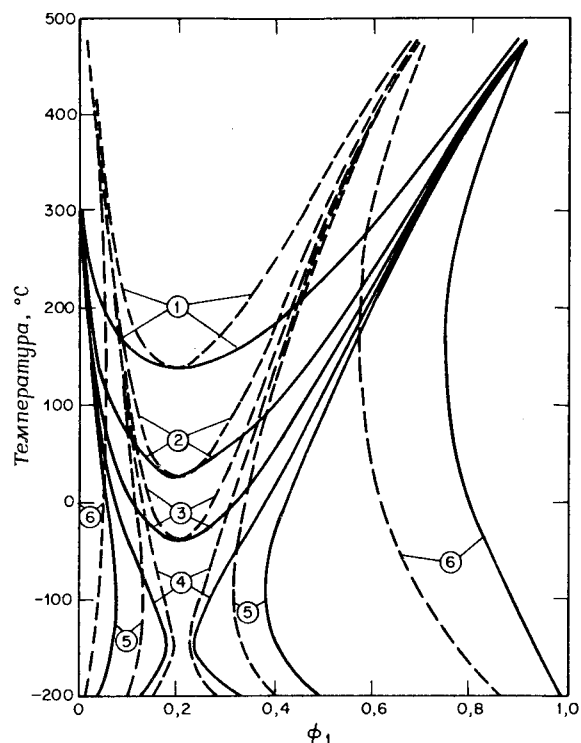


Рис. 4.7. Влияние значения энергетического параметра взаимодействия на форму бинодалей (сплошные линии) и спинодалей (штриховые линии).

Кривая	X_{12} , кал/см ³
1	-0,050
2	-0,100
3	0,0
4	0,005
5	0,010
6	0,100

нии для $\Delta G_{см}$ как поправочный член, учитывающий «остаточную»* энтропию. При положительных значениях Q_{12} растворимость увеличивается.

Таким образом, теоретические расчеты Макмастера позволяют по-

* «Остаточная» энтропия — параметр, введенный Эйчинджером и Флори [42] для обозначения дополнительного вклада в энтропию смешения, возникающего вследствие различия параметров в уравнении состояния смешиваемых чистых компонентов. — Прим. перев.

лучить представление о влиянии различных параметров на вид фазовых диаграмм систем с НКТС. Однако теоретические кривые фазового равновесия, по-видимому, более крутые, чем экспериментальные кривые точек помутнения.

III. РАЗДЕЛЕНИЕ НА ФАЗЫ

В этом разделе рассмотрены кинетические аспекты фазового превращения жидкость—жидкость в бинарных системах. Исследование скоростей этого процесса представляет не только большой научный, но и практический интерес, поскольку, как будет показано ниже, различные механизмы распада на фазы приводят к различной морфологии смесей. Это обстоятельство предоставляет потенциальную возможность улучшения свойств смесей совместимых полимеров путем регулирования механизма фазового превращения. Однако, несмотря на такую возможность, изучение кинетики разделения на фазы имеет и будет иметь академический характер по крайней мере до тех пор, пока число смесей совместимых полимеров, доступных для исследования, будет оставаться крайне малым.

Краткий обзор теорий этого процесса, основанный на работе Кана [15], приведен Макмастером в публикации [14], посвященной исследованию морфологии разделившихся фаз в ряде полимерных систем.

А. Фазовая диаграмма и устойчивость фаз

Рассмотрим фазовую диаграмму системы с простой ямообразной формой области несовместимости (рис. 4.8). Можно ожидать, что внутри этой области при температуре T_0 зависимость свободной энергии нераспавшейся смеси от состава передается кривой, изображенной в верхней части рисунка. Точки на этой кривой с общей касательной отвечают составам двух сосуществующих фаз (точкам бинодали) при температуре T_0 . На кривой зависимости свободной энергии от состава имеются также две точки перегиба (соответствующие точкам спинодали), в которых $(\partial^2 G / \partial \phi^2)$ равно нулю. Между этими точками величина $(\partial^2 G / \partial \phi^2)$ имеет отрицательное значение, и гомогенная смесь находится, как принято говорить, в нестабильном состоянии, поскольку любая небольшая флуктуация в составе приводит к уменьшению свободной энергии и, следовательно, к разделению системы на фазы. Это видно из того, что все касательные между точками спинодали лежат выше верхней кривой на рис. 4.8. Между точками спинодали и бинодали кривая зависимости свободной энергии от состава имеет положительную кривизну, и система в этой области находится в метастабильном состоянии, потому что она устойчива к небольшим изменениям состава, но неустойчива по отношению к достаточно большим флуктуациям состава. Таким образом, спинодаль определяет границу метастабильности системы.

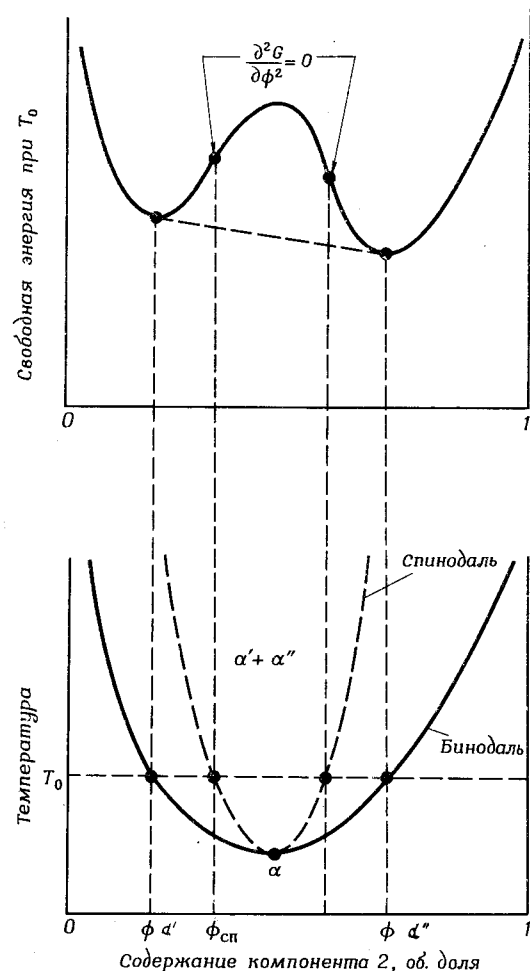


Рис. 4.8. Положение точек спинодали на фазовой диаграмме при температуре T_0 определяется положением точек на диаграмме свободная энергия — состав, в которых $\partial^2 G / \partial \phi^2 = 0$. Внутри спинодали величина $\partial^2 G / \partial \phi^2$ имеет отрицательное значение, вне спинодали — положительное.

Б. Разделение на фазы по механизму образования и роста зародышей и механизму спинодального распада

Вследствие различного характера изменения энергетического состояния гомогенной смеси при изменении ее состава в указанных областях скорость процессов, происходящих при фазовом превращении, в них ра-

дикально отличается. Внутри спинодали, где смесь неустойчива даже к бесконечно малым флуктуациям, отсутствует термодинамический барьер для роста образующихся фаз, поэтому разделение фаз должно происходить непрерывно как спонтанный процесс. Поскольку смесь вначале едина по составу, этот спонтанный процесс должен осуществляться вследствие диффузии компонентов против градиента их концентрации, т.е. в результате диффузионного процесса с отрицательным коэффициентом диффузии. Такой процесс называется *спинодальным распадом* [15, 16].

Напротив, в метастабильной области все небольшие флуктуации склонны рассасываться, и поэтому разделение фаз может происходить только при больших концентрационных флуктуациях и только в результате преодоления энергетического барьера. Такие флуктуации называются зародышами, которые после своего возникновения растут в результате обычного процесса диффузии. В этом и заключается механизм разделения фаз через образование и рост зародышей.

Наибольшее отличие между двумя указанными механизмами состоит в различном направлении движения одинаковых молекул относи-

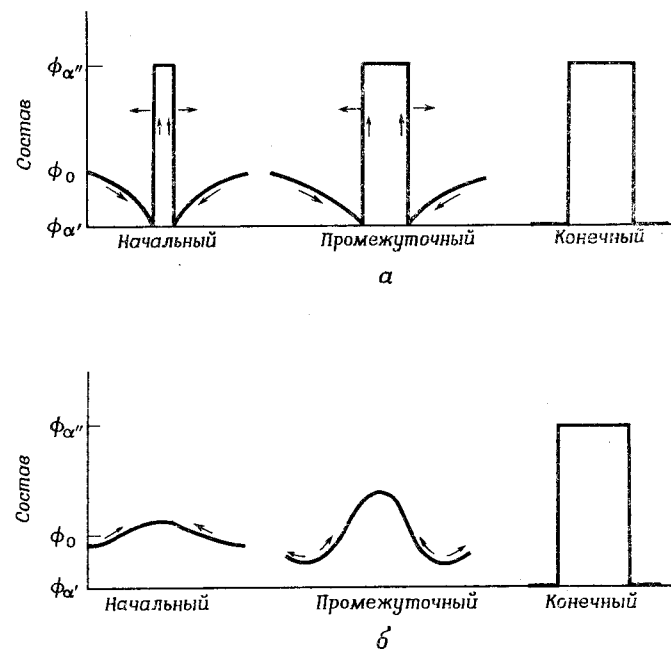


Рис. 4.9. Схематическое изображение [15] изменения во времени профиля состава фазы при разделении системы на фазы по механизму образования и роста зародышей (а) и по спинодальному механизму (б).

тельно градиента концентраций. Это схематично изображено на рис. 4.9 [15]. При механизме разделения фаз через образование и рост зародышей новая фаза возникает как зародыш, размеры которого затем увеличиваются. Молекулы компонента, которые переходят в новую фазу, попадают туда в результате обычного процесса массопередачи — диффузии с положительным коэффициентом. При спинодальном распаде на фазы новая «фаза» образуется за счет непрерывного потока одинаковых молекул против направления градиента концентрации, возникающего в результате небольших флуктуаций состава. Кроме этого, в случае спинодального распада отсутствует резкая граница раздела фаз до последних стадий распада на фазы.

В. Кинетика разделения на фазы

1. Образование и рост зародышей

Хотя проведен ряд исследований морфологии бинарных смесей полимеров, распавшихся на фазы по механизму образования и роста зародышей [14, 17], попыток установить параметры, определяющие скорость процесса разделения фаз, не было предпринято. Причина этого (по крайней мере, частично) заключается в недостатке теорий, подходящих для полимерных систем. Можно, однако, предположить, что для качественного описания кинетики разделения фаз в полимерных смесях пригодны классические теории, развитые для систем одноатомных веществ. Для детального ознакомления с классическими теориями могут быть рекомендованы работы Турнбулла [18] и Христиана [19].

2. Спинодальный распад

Спинодальный распад на фазы — пример одного из немногих превращений, для которых разработаны различные достоверные количественные теории [20]. Это объясняется тем, что весь процесс распада можно представить как чисто диффузионную задачу и многие его характеристики, особенно морфологические, определить путем приближенного решения уравнения диффузии.

Кан [16, 21] вывел уравнение диффузии, рассматривая кинетику спинодального распада в изотропных бинарных смесях. Его теоретические расчеты основаны на предположении, что свободная энергия есть функция концентраций обоих компонентов и градиентов концентраций [22]. Это предположение является просто отражением того факта, что на границе раздела фаз в системах с разделенными фазами может существовать градиент состава. Подход Кана непосредственно применим к изотропным полимерным системам, поскольку он полностью основан на феноменологических предположениях.

Для начальных стадий распада, когда изменения в составе малы,

уравнение диффузии Кана может быть записано в следующей линейризованной форме:

$$\partial\phi/\partial t = M[(\partial^2 G/\partial\phi^2)\nabla^2\phi - 2KV^4\phi], \quad (12)$$

где M — коэффициент подвижности (положительный [15]), а K — энергетически-градиентный коэффициент, учитывающий вклад градиентов состава в свободную энергию [2]. В то же время K можно рассматривать как меру вклада в свободную энергию начальных поверхностей раздела между двумя отличающимися по составу областями (поверхностного натяжения), и поэтому знак этого коэффициента должен быть положительным [16, 21].

Произведение $M(\partial^2 G/\partial\phi^2)$ следует рассматривать как коэффициент диффузии D , поскольку уравнение (12) в отсутствие второго члена в квадратных скобках становится подобным уравнению диффузии Фика. Однако в отличие от уравнения Фика здесь знак \bar{D} определяется знаком $(\partial^2 G/\partial\phi^2)$, который может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от положения рассматриваемой точки на фазовой диаграмме. Аналитически уравнение (12) является уравнением параболы, и поэтому при отрицательном \bar{D} его решение неустойчиво при любых граничных условиях. Это находится в соответствии с физической картиной явления, так как величина \bar{D} отрицательна в нестабильной области.

Решение уравнения (12) имеет общий вид:

$$\phi - \phi_0 = \sum_{\beta = \beta_1}^{\beta_2} \{ \exp[R(\beta)t] \} [A(\beta) \cos(\beta \cdot \mathbf{r}) + B(\beta) \sin(\beta \cdot \mathbf{r})], \quad (13)$$

где ϕ_0 — средний состав смеси, β — волновое число, $R(\beta)$ — фактор кинетического усиления

$$R(\beta) = -M\beta^2 [(\partial^2 G/\partial\phi^2) + 2KV^4], \quad (14)$$

A и B в этом соотношении — константы, величина которых определяется флуктуациями состава, существующими в нераспавшейся смеси. Важной особенностью уравнения (13) является экспоненциальная зависимость амплитуды колебания состава от $R(\beta)$. Вследствие экспоненциальной зависимости $R(\beta)$ любое отклонение от среднего состава должно быстро исчезать или возрастать в зависимости от того, положительна или отрицательна величина $R(\beta)$. В области, которая находится вне спинодали, $(\partial^2 G/\partial\phi^2) > 0$ [соответственно $R(\beta) < 0$] и любая возникающая флуктуация должна уменьшаться со временем. Таким образом, уравнение (12) неприменимо для описания зародышеобразования, ожидаемого в метастабильной области.

Внутри спинодали $(\partial^2 G/\partial\phi^2) < 0$, произведение $R(\beta)$ не является монотонно изменяющейся функцией β и стремится к нулю при $\beta = 0$ и при

$$\beta = \beta_{кр} = [-(\partial^2 G/\partial\phi^2)/2KV^4]^{1/2}. \quad (15)$$

Выражая $R(\beta)$ через \tilde{D} и $\beta_{кр}$:

$$R(\beta) = -\tilde{D}(\beta_{кр}^2 - \beta^2)(\beta/\beta_{кр})^2, \quad (16)$$

получаем, что при $\beta > \beta_{кр}$ величина $R(\beta)$ является отрицательной, а при $0 < \beta < \beta_{кр}$ величина $R(\beta)$ положительна. Кроме этого, функция $R(\beta)$ имеет острый максимум при $\beta = \beta_{max}$

$$\beta_{max} = \frac{\beta_{кр}}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2} \left[\frac{-(\partial^2 G / \partial \phi^2)}{K} \right]^{1/2}. \quad (17)$$

Таким образом, все модуляции изменения состава с $0 < \beta < \beta_{кр}$ будут расти, и при этом наибольшая скорость роста должна быть у компонентов, длина волны флюктуации которых β_{max} . Соответственно спиноподальный механизм распада осуществляется главным образом путем роста модуляции флюктуаций состава с β_{max} .

Для удобства последующего обсуждения экспериментальных результатов запишем уравнение (13) в приближенной форме для одномерного случая следующим образом:

$$\phi - \phi_0 \approx \{ \exp [R(\beta_{max}) t] \} A(\beta_{max}) \cos(\beta_{max} x), \quad (18)$$

где

$$R(\beta_{max}) = -1/2 \beta_{max}^2 \tilde{D}. \quad (19)$$

Фактор усиления $R(\beta)$ является функцией как β , так и $(\partial^2 G / \partial \phi^2)$. В связи с этим интересно проследить зависимость $R(\beta)$ от параметра $(\partial^2 G / \partial \phi^2)$, который изменяется в нестабильной области и становится равным нулю в точках спинодали. Уравнения (14) и (17) показывают, что оба параметра, $R(\beta)$ и β_{max} стремятся к нулю при приближении к спинодали изнутри нестабильной области. Следовательно, в области, достаточно близкой к границе метастабильности, распад фаз по спиноподальному механизму может протекать столь медленно, что он не будет конкурировать с распадом по обычному механизму образования и роста зародышей из флюктуаций конечного размера. Такая ситуация наиболее вероятна вблизи критической температуры, потому что в этой области изменение $(\partial^2 G / \partial \phi^2)$ крайне незначительно. Приемлемая теория, учитывающая образование и рост зародышей в нестабильной области, в настоящее время отсутствует [20].

Линеаризованное уравнение диффузии (12) применимо только на начальных стадиях распада, когда изменения в составе невелики. При увеличении амплитуды колебания состава новой «фазы» становится значительной роль нелинейных эффектов. Теоретический анализ изменения состава на поздних стадиях, на которых граница раздела фаз становится более резкой, а профиль состава новой фазы менее острым, был проведен в работах [23, 24], и было достигнуто качественное соответствие с экспериментальными данными.

3. Анализ кинетических параметров спиноподального распада на фазы

В теории Кана кинетика начальных стадий спиноподального распада определяется двумя параметрами, \tilde{D} и K . Значения $R(\beta_{max})$ и β_{max} в полимерных системах экспериментально определяли при помощи методов светорассеяния [25] и импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [18]. Для расчета энергетически-градиентного коэффициента был привлечен ряд дополнительных соотношений. Ван Аартсеном [26] была замечена аналогия между явлением критической опалесценции растворов полимеров и спиноподальным распадом. При выводе уравнения для критической опалесценции Дебай [27] принимал, что интенсивность рассеянного света пропорциональна среднему квадрату флюктуации концентрации $(\phi - \phi_0)^2(\gamma)$ и что рассеяние под углом θ таково, что

$$\gamma = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2) = (2\pi/\lambda) S.$$

Средний квадрат флюктуаций концентрации равен

$$(\phi - \phi_0)^2(\gamma) = 2RT[(\partial^2 G / \partial \phi_1^2)_{\phi_{10}} + 2K(4\pi^2/\lambda^2)S^2]^{-1}. \quad (20)$$

Вторая производная свободной энергии смешения по составу может быть определена, исходя из уравнения Флори—Хаггинса

$$(\partial^2 G / \partial \phi_1^2)_{\phi_{10}} = RT\{ (1/\bar{V}_1 \phi_{10}) + [1/\bar{V}_2(1 - \phi_{10})] - (2\chi/\bar{V}_1) \}. \quad (21)$$

В этом уравнении \bar{V}_1 и \bar{V}_2 — молярные объемы компонентов смеси, а производная определяется для средней объемной доли компонента 1, в обозначение которой вводится второй индекс 0.

По определению вторая производная свободной энергии равна нулю при T_{cn} , соответствующей точке на спинодали. При использовании обычной зависимости χ от температуры, $\chi = A + B\bar{V}_1/RT$, уравнение (21) можно преобразовать

$$(\partial^2 G / \partial \phi_1^2)_{\phi_{10}} = (2RT/\bar{V}_1)(\chi_{T_{cn}} - \chi_T) = 2B(T/T_{cn} - 1). \quad (22)$$

Соответственно выражение для среднего квадрата флюктуаций концентрации принимает вид

$$(\phi - \phi_0)^2(\gamma) = (RT/B)[(T/T_{cn} - 1) + (K/B)(4\pi^2/\lambda^2)S^2]^{-1}. \quad (23)$$

Из сравнения уравнения (23) с уравнением Дебая для критической опалесценции следует, что

$$K = Bl^2/6, \quad (24)$$

где l — расстояние, на которое простирается взаимодействие молекул. Комбинация уравнений (17), (22) и (24) приводит к следующему соотно-

шению:

$$\lambda_{\max} = 2\pi\beta_{\max}^{-1} = 2\pi l \{3[1 - (T/T_{\text{сп}})]\}^{-1/2}. \quad (25)$$

Применяя подход ван Аартсена для описания систем с НКТС, следует отметить, что $\chi = A - BV_1/RT$ в интересующей нас области и что соответствующее выражение для длины волны флуктуации концентрации имеет вид

$$\lambda_{\max} = 2\pi l \{3[(T/T_{\text{сп}}) - 1]\}^{-1/2}. \quad (26)$$

Г. Морфология спинодально распавшихся смесей

В разд. III, В было показано, что вследствие влияния на скорость спинодального распада на фазы энергетически-градиентного параметра распад происходит преимущественно в результате непрерывного, быстрого роста флуктуаций состава синусоидальной модуляции с длиной волны β_{\max} . Поскольку амплитуда колебания состава в уравнении (13) является экспонентой, можно ожидать, что основные особенности морфологии системы, возникающей на ранних стадиях распада, должны сохраниться и в остальной его период.

Линейная теория Кана для изотропных систем предсказывает возникновение такой структуры двухфазной системы, для которой характерны непрерывность и взаимосвязанность двух фаз [21]. Кан показал, что непрерывность фаз сохраняется, пока объемное содержание меньшей фазы превышает $\sim 15\%$. При содержании менее 15 об.% меньшая фаза выделяется в виде изолированных капелек, приблизительно одинаково удаленных друг от друга. Хотя непрерывность фаз — важная отличительная особенность спинодального механизма, было показано, что такая же морфология может быть результатом коалесценции частиц новой фазы, возникающей по механизму образования и роста зародышей [28]. Следовательно, для строгого подтверждения спинодального механизма необходимо показать, что коэффициент диффузии является отрицательным или что состав новой фазы постоянно изменяется в процессе разделения смеси на фазы. На структуру смеси, возникающую при спинодальном распаде, влияют такие факторы, как температура и скорость нагревания, а также приложение к системе внешних полей (магнитного, электрического, механического сдвигового и т. д.) [15, 20]. Влияние внешних полей представляет особый интерес, поскольку приложенное поле вызывает ориентацию молекул и заставляет их течь в направлении действия поля. В этом случае можно ожидать образования анизотропной спинодальной структуры. Пример спинодального распада в магнитном поле приведен Каном [29]. Различные способы, при помощи которых можно изменять текстуру двухфазной смеси, представляют практический интерес, поскольку они служат средством целенаправленного регулирования структуры и свойств совместимых систем.

IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Термодинамический критерий совместимости является универсальным для соединений любых молекулярных весов, однако многие стандартные методики исследования физических свойств смесей низкомолекулярных жидкостей непригодны для изучения совместимости смесей высокомолекулярных полимеров, находящихся в твердом состоянии. В связи с этим при изучении термодинамической устойчивости бинарных смесей полимеров часто бывает необходимо модифицировать обычные экспериментальные методы исследования.

А. Определение границ устойчивости

Для целей настоящего анализа дальнейшее обсуждение более удобно строить на основе первоначальной теории растворов Флори — Хаггинса, а не на теории, исходящей из уравнения состояния. Используя уравнение Флори, можно показать, что отрицательное значение параметра взаимодействия двух компонентов является достаточным условием термодинамической устойчивости смеси ($\partial^2 G/\partial \phi^2 > 0$). В связи с этим при исследовании совместимости компонентов всегда важно определение параметра взаимодействия. Поскольку непосредственное определение параметра взаимодействия двух твердых полимеров невозможно, для этой цели используют соотношения теории растворов полимеров в применении к тройным системам, состоящим из растворителя и двух полимеров. Активность растворителя в тройной смеси выражается следующим образом:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) - (x_1/x_2)\phi_2 - (x_1/x_3)\phi_3 + (\chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3)(1 - \phi_1) - \chi_{23}\phi_2\phi_3, \quad (27)$$

где индекс 1 относится к растворителю, а индексы 2 и 3 к двум полимерам. Объемная доля каждого компонента обозначена здесь через ϕ , а бинарный параметр взаимодействия двух компонентов — через χ . Величина χ'_{23} характеризует взаимодействие сегмента молекулы полимера 2 и равна χ_{23}/x_2 , где x — число сегментов в макромолекуле.

Значения параметров взаимодействия растворитель — полимер χ_{12} и χ_{13} могут быть определены дополнительно, исходя из результатов исследования бинарных растворов

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + \phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2. \quad (28)$$

Зная χ_{12} и χ_{13} , легко рассчитать значение параметра χ'_{23} при помощи уравнения (27).

Было обнаружено, что во многих смесях полимер — растворитель параметры взаимодействия зависят от концентрации компонентов. Априори

при трудно судить, зависит ли χ'_{23} от ϕ_1 или нет. По этой причине измерение осмотического давления в разбавленных растворах нельзя использовать для определения параметра взаимодействия. Вместо этого рекомендуется исследовать концентрированные растворы и экстраполировать значение χ'_{23} к значению при $\phi_1 = 0$, поскольку такой параметр может характеризовать взаимодействие в бинарной полимерной смеси. Исследование сорбции паров растворителя имеет в этом отношении ряд преимуществ вследствие простоты и разнообразия экспериментальных методик. Полимерный образец помещают в атмосферу паров растворителя, имеющих постоянное парциальное давление, и измеряют прирост веса при помощи калиброванной кварцевой пружины или электронных весов. Объемную долю каждого компонента рассчитывают, исходя из предельного прироста веса при достижении равновесия и предполагая аддитивность их объемов.

Другим способом является исследование времен удерживания паров растворителя полимером при проведении газожидкостной хроматографии (ГЖХ). В этом случае полимер представляет собой неподвижную фазу, а пары растворителя находятся в подвижной фазе. Для исследования применяют как наполненные, так и капиллярные колонки. Относительные времена удерживания непосредственно характеризуют активность растворителя, при помощи которой может быть вычислен бинарный параметр взаимодействия. Методика использования ГЖХ для изучения взаимодействия полимер—растворитель подробно описана в литературе. Для определения параметров взаимодействия полимер—полимер эта методика была использована Десфандом с сотр. [32] и Олабиси [33].

Указанные выше способы исследования применимы в случае смесей двух аморфных полимеров. Если один из полимеров является кристаллическим, сорбционный метод теряет свои преимущества. Отсутствие точного значения степени кристалличности кристаллизующегося компонента часто делает расчеты ошибочными (см. гл. 10). Предложены два метода, позволяющих устранить ошибки. Оба они основаны на измерении понижения температуры плавления кристаллизующегося компонента. Если принять разность между химическими потенциалами сегмента макромолекулы кристаллизующегося компонента в бинарной смеси и в его жидком состоянии равной разности между химическими потенциалами того же сегмента в кристаллическом состоянии и в жидком состоянии компонента, то справедливо следующее уравнение, выведенное Ниши и Уэзгом:

$$\Delta T_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}^0 = -(\bar{V}_{2u} B_{12}/\Delta H_{2u}) \phi_1^2. \quad (29)$$

В этом уравнении $T_{\text{пл}}^0$ означает температуру плавления кристаллического полимера (компонент 2) в отсутствие растворителя, $\Delta T_{\text{пл}}$ — понижение температуры плавления ($T_{\text{пл}}^0 - T_{\text{пл}}$), \bar{V}_{2u} — молярный объем сегмента, ΔH_{2u} — теплота плавления в расчете на 1 моль кристаллизующихся

сегментов, а B_{12} — константа определяемая из соотношения $\chi'_{12} = B_{12} \bar{V}_{1u}/RT$. Из уравнения (29) видно, что значение B_{12} предопределяет температуру плавления смеси кристаллического и аморфного полимеров. Понижение температуры плавления происходит только при отрицательном значении B_{12} . Поскольку B_{12} и ΔH_{2u} входят в уравнение (29) в виде отношения, определить сразу две эти величины, исходя только из $T_{\text{пл}}$ смесей двух полимеров, нельзя, хотя это возможно в случае систем полимер — растворитель. Если значение ΔH_{2u} предварительно неизвестно, необходимо измерить его дополнительно. Шульца и Мак-Каллафа [35] одновременно использовали данные для двойных систем полимер — растворитель и тройных смесей для определения ΔH_{2u} и трех значений χ_{ij} .

Б. Разделение на фазы

1. Стандартные методы исследования

Существует значительное количество хорошо разработанных экспериментальных методов, позволяющих исследовать характер распределения фаз в полимерах. Таковыми являются методы световой и электронной микроскопии, рентгенографический метод и метод светорассеяния, а также исследование теплового расширения, теплоемкости и диэлектрических или механических свойств полимеров. Эти методы подробно описаны в других главах.

2. Рассеяние света растворами полимеров

Хотя метод светорассеяния давно и успешно применяется для исследования растворов полимеров, в этом разделе рассмотрены результаты работы Ван Аартсена и Смолдерса [25], так как они имеют непосредственное отношение к кинетике спиновального распада на фазы и иллюстрируют применение теории Кана. Эти авторы в своей работе использовали уравнение Кана для концентрации флуктуаций, чтобы рассчитать поляризуемость, и получили следующее выражение:

$$(1/h^2)(\partial/\partial t)\{\ln(\partial I_{vv}/\partial t)_{h^2}\} = 4MK(\beta_{\text{кр}}^2 - h^2), \quad (30)$$

где I_{vv} — интенсивность рассеянного света (вертикально поляризованного), t — время, M — подвижность молекул растворителя, K — постоянная для данной пары полимер—растворитель, $\beta_{\text{кр}}$ — критической волновое число в теории Кана,

$$h^2 = [(4\pi/\lambda)\sin\theta/2]^2$$

(λ — длина волны света, θ — угол рассеяния). Согласно уравнению (30), на начальных стадиях спиновального распада должна наблюдаться линейная зависимость между $\ln(\partial I_{vv}/\partial t)$ и временем. Уравнение (30) позво-

ляет также рассчитать значения MK и $\beta_{кр}^2$ исходя из хода прямой в координатах: левая часть уравнения (30)— h^2 . Для того чтобы сделать это, необходимо экспериментально измерить интенсивность рассеянного света при различных значениях h^2 , т.е. под различными углами.

3. Импульсный ядерный магнитный резонанс

Энергия взаимодействия приложенного магнитного поля с ядрами, обладающими ненулевым значением спинового числа, характеризуется ориентацией ядерных магнитных диполей в этом поле. В приложенном магнитном поле ядра ведут себя как магнитные диполи, прецессирующие относительно вектора поля. Разрешенные значения компоненты вектора магнитного момента в направлении силовых линий поля определяются значениями магнитных квантовых чисел, а разность энергий между магнитными состояниями пропорциональна напряженности поля H_0 и характеристическому магнитному моменту μ изучаемых ядер. В магнитном поле с напряженностью 10^4 Гс различие между энергетическими уровнями составляет только $\sim 10^{-2}$ кал/моль протонов. Эта величина мала по сравнению с энергией теплового движения kT . В соответствии с распределением Больцмана заселенность ядрами более низкого энергетического уровня превышает заселенность ядрами более высокого энергетического уровня всего на несколько миллионных долей. Вследствие этого систему, находящуюся даже в сильном магнитном поле, можно рассматривать как термически равновесную.

Переход ядра из более низкого в более высокое энергетическое состояние может происходить при поглощении энергии $h\nu_0$, где h — постоянная Планка, а ν_0 — частота прецессии ядра, при которой наблюдается резонанс. При напряженности поля 7050 Гс резонансная частота протона составляет около 30 МГц, т.е. находится в диапазоне высоких частот.

В импульсном методе ЯМР [36] образец, помещенный внутри высокочастотной катушки, находится в постоянном магнитном поле. Высокочастотная катушка является одновременно импульсным генератором и детектором. Схематично расположение катушки и магнита изображено на рис. 4.10. Вектор равновесной намагниченности M_0 вещества в магнитном поле в отсутствие возмущения параллелен вектору напряженности поля H_0 . При высокочастотном импульсе с резонансной частотой создается переменное магнитное поле и вектор намагниченности отклоняется от направления вектора H_0 на угол θ . Это приводит к неравновесной заселенности ядерными спинами верхнего энергетического состояния, и, как говорят, спиновая температура ансамбля ядер повышается. Для того чтобы система вернулась к тепловому равновесию, возбужденные ядра должны возвратиться в более низкое энергетическое состояние и вновь должно восстановиться распределение Больцмана для ядер по их энергетическим состояниям. Передача энергии происходит по двум механизмам. Согласно первому механизму, ре-

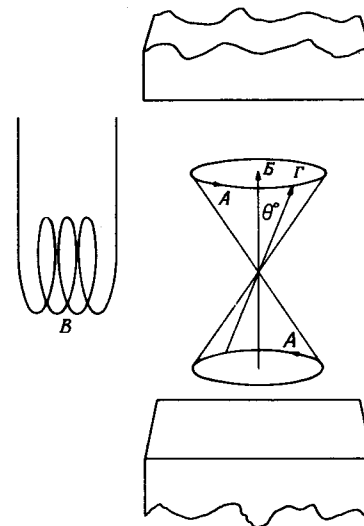


Рис. 4.10. Исследование разделения на фазы методом ядерного магнитного резонанса.

А — направление прецессии вектора намагниченности; Б — равновесный вектор намагниченности M_0 ; В — катушка, являющаяся генератором высокочастотных импульсов и детектором; Г — вектор намагниченности после высокочастотного импульса.

ориентация ядерных диполей происходит в результате передачи энергии окружающим молекулам. Беспорядочное движение соседних молекул, содержащих магнитные ядра, приводит к возникновению флуктуирующих полей. Если одна из компонент частот спектра молекулярного движения совпадает с частотой прецессии протона, то соответствующее этой частоте магнитное поле может служить каналом для передачи энергии. Этот тип релаксации называют по-разному. Во-первых, *тепловой релаксацией*, потому что она сопровождается уменьшением спиновой температуры до равновесной; во-вторых, *продольной релаксацией*, поскольку суммарный магнитный момент возвращается к своему нормальному значению вдоль направления поля, и, в-третьих, *спин-решеточной релаксацией*, так как обмен энергией происходит между ядерными спинами и соседними молекулами («решеткой»). Характеристическое время этой релаксации обозначается T_1 .

Второй релаксационный процесс связан с расфазировкой ядерных спинов. Прецессирующие диполи постепенно расходятся по фазе, и в результате этого происходит уменьшение до нуля поперечной компоненты ядерной намагниченности. Этот процесс характеризуется временем T_2 — временем поперечной или спин-спиновой релаксации.

Угол θ , на который происходит поворот M_0 , зависит от продолжительности высокочастотного импульса T . Если продолжительность такова, что

$$\pi = (H_1/H_0)\omega_0 T, \quad (31)$$

где ω_0 — угловая частота прецессии ($\omega_0 = 2\pi\nu_0$), а H_1 — напряженность

высокочастотного переменного поля, то \mathbf{M}_0 поворачивается на 180° . При более коротком импульсе $T/2$ суммарный вектор намагниченности поворачивается на 90° в плоскость, перпендикулярную направлению поля, и величина его может быть измерена по величине э.д.с., индуцированной им в высокочастотной катушке.

Время спин-спиновой релаксации можно определить по спаду свободной индукции после 90° -ного импульса. Спад сигнала во времени t происходит по экспоненциальной зависимости $\exp(-t/T_2)$, и T_2 рассчитывают, исходя из наклона прямой в полулогарифмических координатах. Если исследуемый образец состоит из двух фаз, то уменьшение сигнала свободной индукции (S) во времени описывается при помощи двух экспонент

$$S = A \exp(-t/T_{2a}) + B \exp(-t/T_{2b}), \quad (32)$$

где A и B — объемные доли двух фаз, а T_{2a} и T_{2b} — соответствующие этим фазам времена релаксации. При исследовании спин-решеточной релаксации используют последовательность импульсов $180^\circ - \tau - 90^\circ$, где τ — интервал между двумя импульсами. На рис. 4.11 схематично изображены величина и направление вектора намагниченности \mathbf{M} для такой последовательности импульсов. Скорость возвращения вектора намагниченности от $-\mathbf{M}_0$ в его равновесное состояние после 180° -импульса определяется временной постоянной T_1 . За время τ после 180° -ного импульса вектор $-\mathbf{M}_0$ превратится в вектор \mathbf{M}_z . Для измерения величины вектора \mathbf{M}_z применяют 90° -ный импульс, при помощи ко-

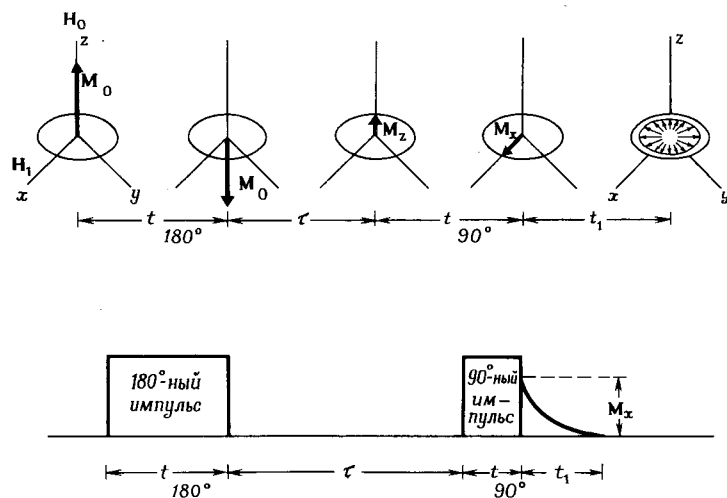


Рис. 4.11. Последовательность импульсов в методе импульсного ЯМР.

торого вектор \mathbf{M}_z поворачивают в плоскость, перпендикулярную направлению поля. При таком направлении вектора \mathbf{M}_z в детекторной катушке возникает э.д.с., величина которой пропорциональна величине \mathbf{M}_z во время t . В этом случае расфазировка системы ядерных спинов в процессе возвращения ее к равновесной намагниченности \mathbf{M}_0 происходит уже в плоскости $x-y$.

Спин-решеточная релаксация протекает в соответствии с уравнением

$$(|\mathbf{M}_0| - |\mathbf{M}_z|)/2|\mathbf{M}_0| = \exp(-\tau/T_1). \quad (33)$$

Проведение ряда экспериментов с последовательностью импульсов $180^\circ - \tau - 90^\circ$ при разных τ позволяет рассчитать T_1 . Если процесс релаксации описывается одним временем релаксации, удобно использовать для расчета T_1 метод нулевой точки. В методе нулевой точки время τ , в которое \mathbf{M}_z равен нулю, определяется с экрана осциллографа и T_1 просто рассчитывается из соотношения $T_1 = \tau_{\text{нуль}}/\ln 2$.

Процесс спин-решеточной релаксации в двухфазном материале может быть в приближении описан* при помощи уравнения с двумя экспонентами, подобного уравнению (32).

Существует также метод релаксационных измерений, в котором используют систему вращающихся координат. Время продольной релаксации в системе вращающихся координат $T_{1\rho}$ определяют, исходя из амплитуды спада свободной индукции, который следует за окончанием резонансного высокочастотного импульса, в начале которого вектор ядерной намагниченности расположен вдоль вектора напряженности \mathbf{H}_1 вращающегося поля. Вектор напряженности поля \mathbf{H}_1 и вектор намагниченности \mathbf{M} имеют одинаковое направление в течение периода спада свободной индукции. Измерение в системе вращающихся координат дает возможность исследовать спин-решеточную релаксацию при более коротких временах релаксации.

V. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

A. Параметры взаимодействия

1. Аморфные смеси

Еще в 1950 г. Штокмайер и Стэнли [37] использовали уравнение (27) для определения параметра взаимодействия полистирола с полиметилметакрилатом в разбавленных растворах в бутаноне, исходя из данных светорассеяния. Рассчитанное ими значение χ'_{23} оказалось равным

* Однако в этом случае однозначное отнесение двух времен релаксации T_1 к двум фазам невозможно вследствие процесса спиновой диффузии. Более подробно об этом см., например, в работе [43]. — Прим. перев.

$0,014 \pm 0,001$. Результаты определения параметров взаимодействия для многих смесей методом ГЖХ подробно описаны Десфандом и др. [32] и Олабиси [33].

Последние исследования [38] касаются системы полистирол (компонент 2)—поливинилметилэфир (ПВМЭ, компонент 3). Пленки из смесей совместимых полимеров были получены поливом их толуольного раствора, а в качестве растворителя в сорбционных измерениях использовали бензол (компонент 1). Количество бензола, сорбированное смесью, было всегда меньше теоретического количества, рассчитанного на основании простого правила аддитивности. Этот факт указывал на благоприятное взаимодействие двух полимеров (см. гл. 10). При использовании уравнения (27) для определения χ'_{23} важно правильно выбрать значение χ'_{12} для данного давления паров. Это значение может быть получено из зависимости χ'_{12} от активности паров для бинарных систем. На рис. 4.12 виден ряд интересных особенностей изменения χ'_{23} . Сразу следует отметить, что значение χ'_{23} не зависело заметно от ϕ_1 для исследованных составов смесей, поэтому в твердых пленках, не содержащих растворителя, значения χ'_{23} можно считать такими же. Из рис. 4.12 также видно, что χ'_{23} имеет отрицательные значения. Это является достаточным условием для термодинамической устойчивости смеси и подтверждает совместимость рассматриваемой пары полимеров. Интересна зависимость параметра взаимодействия от состава смеси. Два фактора могут определять ее вид. Во-первых, характер концентрационной зависимости, который обычно наблюдается в системах растворитель—полимер и который вытекает из теории Флори, базирующейся на уравнении состояния. И во-вторых, в некоторой степени вероятно то, что в исследованном интервале изменения состава смеси экспериментальная температура постепенно приближается к точке помутнения. Во всяком случае, экстраполяция значений χ'_{23} к более высоким содержаниям ПВМЭ в смеси показывает, что параметр взаимодействия при весовой доле

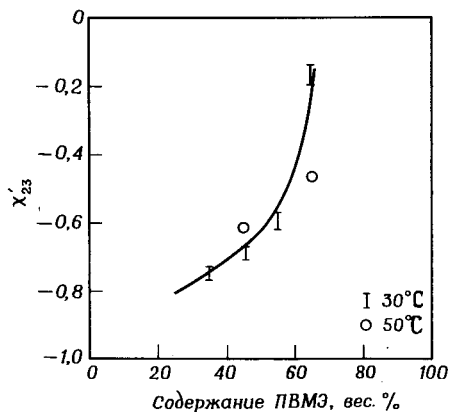


Рис. 4.12. Параметр взаимодействия смеси ПС—ПВМЭ.

ПВМЭ более 0,7 может, по-видимому, стать положительной величиной. Эксперимент показывает, что пленки указанного состава являются сначала прозрачными, но через несколько месяцев старения при комнатной температуре мутнеют. Пленка, содержащая 75 вес.% ПВМЭ, мутнеет через три недели. При нагревании такой мутной пленки при 47°C в течение 40 ч, она вновь становится прозрачной. Из сказанного следует, что кривая фазового равновесия смеси рассматриваемой пары полимеров имеет ВКТС и что температура разделения на фазы для пленки, содержащей 75 вес.% ПВМЭ, находится вблизи комнатной температуры. Таким образом, приведенные экспериментальные данные находятся в полном соответствии с выводами термодинамического анализа.

2. Смеси, содержащие один кристаллизующийся компонент

Понижение температуры плавления поливинилиденфторида — кристаллического полимера — в присутствии полиметилметакрилата (ПММА) [34] и полиэтиленметакрилата (ПЭМА) [39] является удачным

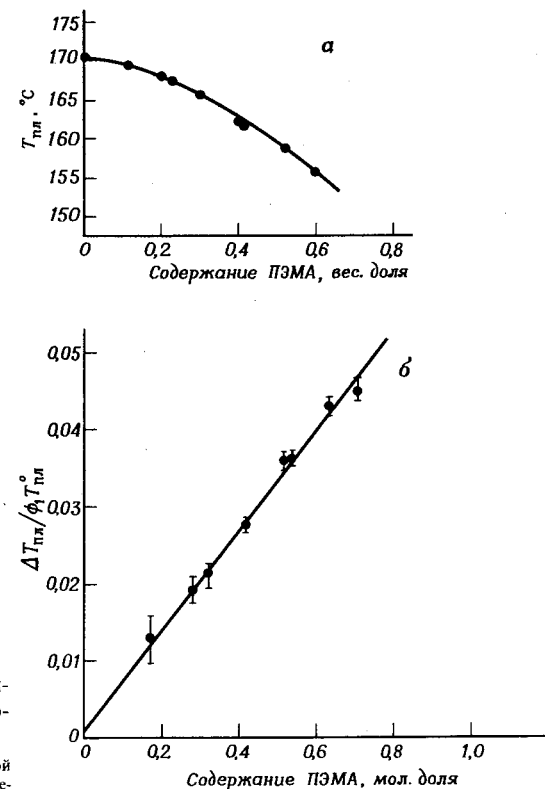


Рис. 4.13. Понижение температуры плавления поливинилиденфторида.

Тангенс угла наклона прямой б равен $6,52 \cdot 10^{-2}$; отрезок, отсекаемый на оси ординат, $1,0 \cdot 10^{-3}$.

подтверждением справедливости уравнения (29). Константа B_{12} имеет значение $-2,98$ кал/см³ в случае ПММА и $-2,86$ кал/см³ в случае ПЭМА (рис. 4.13). Соответствующие значения χ/χ_2 при 160°C равны $-0,30$ и $-0,34$.

Экспериментальные данные Шульца и Мак-Каллафа [35], исследовавших кристаллизацию поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида в тройной смеси с полистиролом и толуолом, отвечают значению $\chi_{23} = 0$.

Б. Кривые фазового равновесия

Определение состава фаз смеси полимеров, находящейся в твердом состоянии, является сложной аналитической задачей. Ниже рассмотрены два способа определения состава фаз — по данным измерения температуры стеклования и по данным ЯМР.

1. Определение состава фаз по данным измерения температуры стеклования

Если смесь имеет две четко выраженные температуры стеклования, состав фаз может быть определен на основании концентрационной зависимости температуры стеклования (см. гл. 5). Хотя к настоящему времени проведен ряд тонких исследований состава фаз путем измерения их температур стеклования, изучение фазового состава смесей поливинилиденфторида с полиметилметакрилатом и с полиэтилметакрилатом наиболее удачно демонстрирует те трудности, с которыми сталкиваются, если одним из компонентов является кристаллизующийся полимер.

Поливинилиденфторид (ПВФ₂) — легко кристаллизующийся полимер. Даже при небольшом содержании ПВФ₂ в смеси с метакриловыми полимерами его кристалличность в пленках, полученных поливом, легко установить как калориметрически, так и визуально под микроскопом. При быстром охлаждении расплава смесей ПВФ₂ — ПММА кристаллизация ПВФ₂ может быть полностью подавлена. В этом случае $T_{\text{ст}}$ смеси является величиной, полученной просто усреднением $T_{\text{ст}}$ двух компонентов с учетом их объемной доли в смеси (рис. 4.14). Однако даже при быстром охлаждении смесей ПВФ₂ — ПЭМА с низким содержанием ПЭМА происходит кристаллизация ПВФ₂. Каждая из таких быстро охлажденных смесей имеет две температуры стеклования. Более низкая из них всегда находится около -50°C , а более высокая — около $+27^\circ\text{C}$. Сравнение первой температуры стеклования с температурой стеклования чистого ПВФ₂, равной -54°C , указывает на то, что одна аморфная фаза состоит почти из чистого ПВФ₂. Верхняя $T_{\text{ст}}$ отвечает смеси, содержащей около 45% ПВФ₂. Таким образом микроструктура этих пленок может быть охарактеризована как сосуществование кристаллических областей с двумя аморфными фазами.

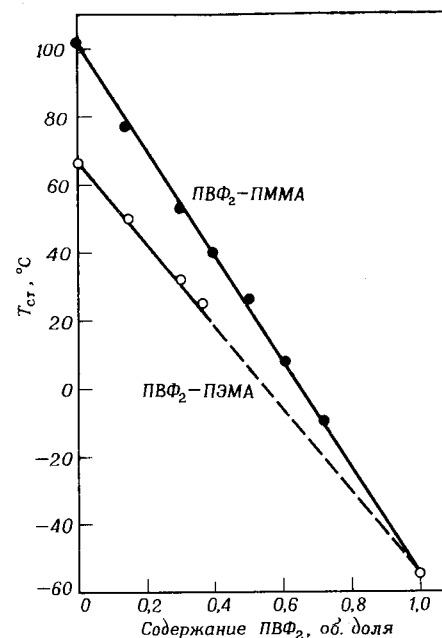


Рис. 4.14. Температуры стеклования быстро охлажденных смесей ПВФ₂ — полиметилметакрилат (или полиэтилметакрилат).

2. Определение состава фаз по данным ЯМР

В этом разделе обсуждена возможность использования импульсного ЯМР для исследования состава фаз [38]. Этот метод основан на том, что после разделения смеси на фазы появляются два времени релаксации. Смесь ПС — ПВМЭ представляет наиболее удачный пример для рассмотрения, поскольку релаксационные спектры чистых компонентов относительно просты, а природа молекулярной подвижности в них может быть достоверно установлена. Температурная зависимость спин-решеточной релаксации T_1 и доля компоненты длинных T_1 для полистирола, ПВМЭ и трех совместимых смесей представлены на рис. 4.15. Только одно время релаксации наблюдается во всех случаях (за исключением смесей ПВМЭ — ПС составов 75 : 25 и 50 : 50) выше температуры 140°C , при которой начинает происходить термически индуцированное разделение на фазы, характерное для систем с НКТС. Разделение на фазы сопровождается появлением двух времен релаксации T_1 .

В области низких температур около -180°C изменения в молекулярной подвижности в ПС почти не происходят. Минимум на температурной зависимости T_1 для ПВМЭ может быть отнесен к вращению метильных групп. При добавлении ПС к ПВМЭ положение минимума не изменяется, но значение T_1 в минимуме последовательно увеличивается с увеличением содержания ПС. На рис. 4.16 представлена линейная зависимость значения T_1 в минимуме, отвечающего вращению метильных

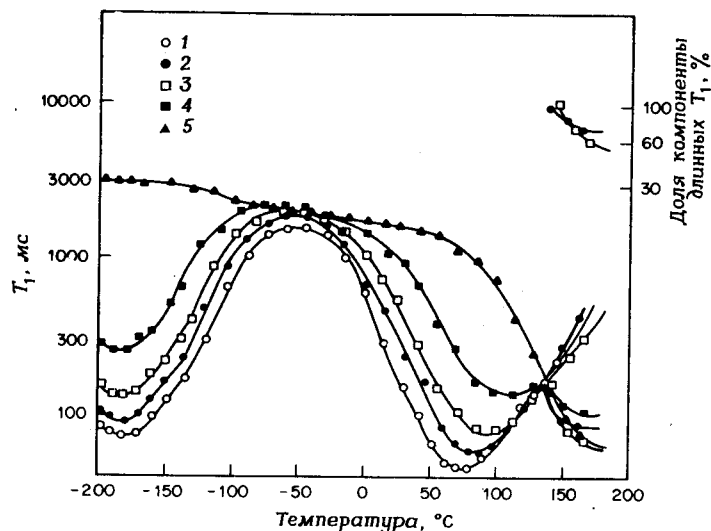


Рис. 4.15. Времена спин-решеточной релаксации в смесях ПС—ПВМЭ.

1) ПВМЭ; 2) ПВМЭ—ПС 75:25; 3) ПВМЭ—ПС 50:50; 4) ПВМЭ—ПС 25:75; 5) ПС.

групп, от относительного содержания метильных протонов. Аналогичная зависимость, наблюдаемая в смеси *n*-алканов, была объяснена существованием спиновых диффузионных процессов, в которых энергия системы метиленовых спинов передается метильным протонам, диссипация энергии которых в молекулярной решетке происходит более эффективно. Расстояние эффективной диффузии спинов, рассчитанное из времени релаксации, составляет около 100 Å. Эту величину можно рассматривать как наибольший размер фазовых областей в гетерогенной смеси.

Высокотемпературный минимум при 75°С на кривой температурной зависимости T_1 для ПВМЭ вызван стеклованием этого полимера при частоте 30 МГц. Повышение температуры минимума с увеличением содержания ПС в смеси аналогично повышению температуры стеклования, определенной методом сканирующей калориметрии. В то время как существование одной $T_{\text{ст}}$ для каждой из смесей соответствует предположению о высокой их гомогенности, увеличение T_1 в минимуме с 40 до 140 мс служит предостережением для поспешного окончательного вывода. Значение T_1 в минимуме в области стеклования ПС (около 200°С) аналогично значению T_1 в минимуме у чистого ПВМЭ. Если смесь полностью гомогенна, то увеличения значения T_1 в минимуме не должно происходить. Увеличение глубины минимума, по-видимому, обусловлено некоторой микрогетерогенностью смеси. Это предположе-

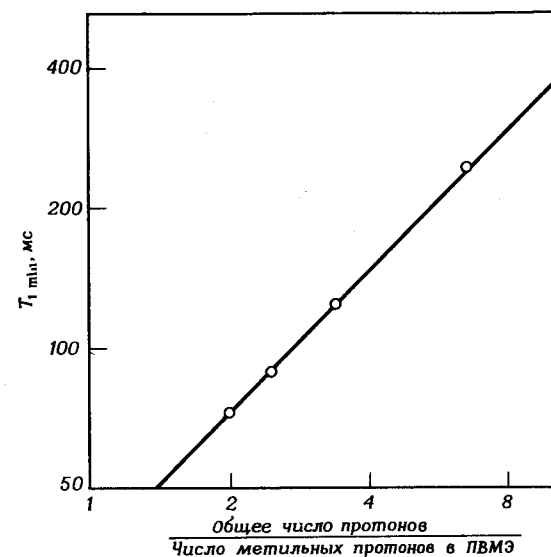


Рис. 4.16. Зависимость значения T_1 метильных групп в минимуме от относительного содержания метильных протонов в системе.

ние подтверждается данными по спин-спиновой релаксации, представленными на рис. 4.17. Два времени релаксации T_2 для смеси состава 50:50 выше 25°С указывают на два механизма сегментального движения.

Однако, несмотря на приведенные выше соображения относительно тонкой структуры смесей ПС и ПВМЭ, пленки, полученные поливом растворов смесей этих полимеров в ароматических растворителях, можно считать гомогенными. В то же время нет сомнения, что выше 150°С происходит распад этих смесей на фазы. При повторном исследовании методом ЯМР смеси (50:50), быстро охлажденной после нагревания ее до 170°С в процессе первого измерения, четко регистрируются два времени релаксации T_1 , что свидетельствует о разделении фаз (рис. 4.18).

Расчет состава фаз на основании линейной зависимости глубины минимума при -180°С от числа метильных протонов показал, что одна из них содержит 10 вес.%, а другая 71 вес.% ПВМЭ. Весовое содержание в смеси фазы, обогащенной ПС, согласно материальному балансу, составило 34%. В соответствии с этим значением 30% интенсивности сигнала должно приходиться на компоненту длинных T_1 , что в разумных пределах согласуется с опытными данными. Дальнейший анализ показал, что результаты измерений при 50°С также приводят к правильному значению компоненты длинных T_1 .

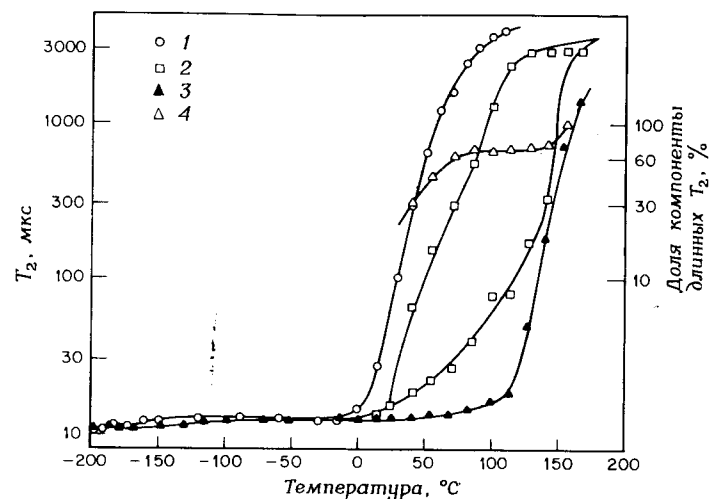
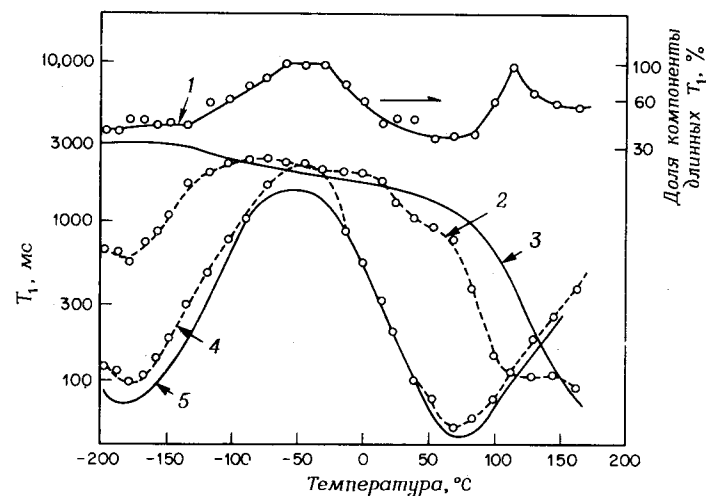


Рис. 4.17. Времена спин-спинной релаксации в смеси ПС—ПВМЭ.

1) ПВМЭ; 2) ПВМЭ—ПС 50:50; 3) ПС; 4) компонента длинных T_2 .Рис. 4.18. Температурные зависимости T_1 и доли компоненты длинных T_1 в разделившейся на фазы смеси ПВМЭ—ПС (50:50).

1 — смесь ПВМЭ—ПС (50:50) после разделения на фазы; 2 — фаза, обогащенная ПС; 3 — ПС; 4 — фаза, обогащенная ПВМЭ; 5 — ПВМЭ.

3. Влияние молекулярного веса на форму кривых точек помутнения

Кривые точек помутнения смесей полистирола и поливинилметилового эфира, имеющих НКТС, приведены на рис. 4.19. Для приготовления смесей использовали монодисперсные образцы полистирола молекулярного веса $2,1 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^6$ и полидисперсный ПВМЭ с M_p $5,15 \cdot 10^3$ согласно значению характеристической вязкости. При молекулярных весах ПС меньше $5,1 \cdot 10^4$ кривая точек помутнения сильно смещается в сторону более низких температур с увеличением молекулярного веса. При более высоких молекулярных весах кривые точек помутнения сближаются, а при дальнейшем увеличении молекулярного веса выше $1,1 \cdot 10^5$ наблюдается даже обратный сдвиг их в сторону более высоких температур. Причина обратимости сдвига недостаточно ясна, и это явление далее не рассматривается.

Важной отличительной чертой систем растворитель—полидисперсный полимер является несовпадение экстремальной точки кривой точек помутнения с критической точкой, у которой есть тенденция сдви-

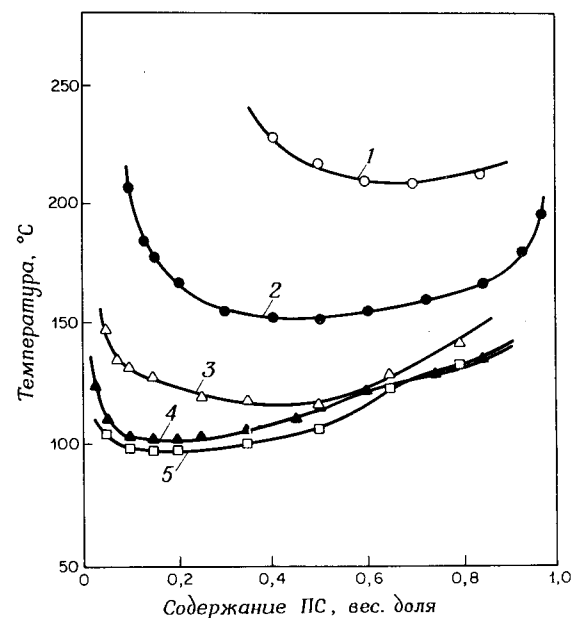


Рис. 4.19. Кривые точек помутнения смесей ПВМЭ с монодисперсным ПС различного молекулярного веса.

 M_w полистирола: 1) 10 000; 2) 20 400; 3) 51 000; 4) 110 000; 5) 200 000.

гаться в сторону правой ветви кривой точек помутнения при увеличении полидисперсности полимера. В связи с этим дальнейший анализ положения экстремальной точки на фазовой диаграмме имеет качественный характер. Исходя из наиболее вероятного молекулярновесового распределения можно сравнить значения $\phi_{A \text{ экстр}}$ со значением $\phi_{A \text{ кр}}$, определяемым из уравнения (8). Хотя, как и следовало ожидать, числовые значения этих двух величин в значительной степени различаются, общая тенденция в изменении положения экспериментальных экстремальных точек точно предсказывается теорией (рис. 4.20).

Температура помутнения монотонно уменьшается при увеличении молекулярного веса ПС при молекулярных весах $\leq 1,1 \cdot 10^5$ (см. рис. 4.19). Ответ на вопрос, какой средний молекулярный вес следует использовать в приведенных выше уравнениях, описывающих условия фазового равновесия, дают результаты изучения смесей ПБМЭ с двумя монодисперсными образцами ПС. Исследования проводили на смеси ПС—ПБМЭ состава 50:50 с использованием ПС двух молекулярных весов: $1,0 \cdot 10^4$ и $1,1 \cdot 10^5$. Анализ зависимости температуры помутнения от содержания ПС молекулярного веса $1,0 \cdot 10^4$ в общем количестве ПС, находящегося в смеси, показывает (рис. 4.21), что M_w является наиболее подходящим параметром для вычисления температуры помутнения.

Вполне естественно предположить, что процесс разделения на фазы должен замедляться при наличии поперечных связей между макромолекулами. Рис. 4.22 иллюстрирует влияние облучения электронами на температуру помутнения для смесей ПС четырех молекулярных весов с ПБМЭ при соотношении компонентов 50:50. Температура помутне-

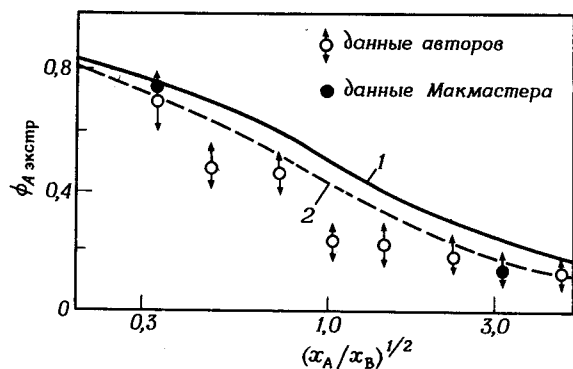


Рис. 4.20. Состав смеси $\phi_{A \text{ экстр}}$ в экстремальной точке при различных значениях приведенного параметра $(x_A/x_B)^{1/2}$, где x_A и x_B — средняя степень полимеризации ПС и ПБМЭ соответственно.

1 — кривая построена при помощи уравнения (4); 2 — кривая построена по уравнению (8).

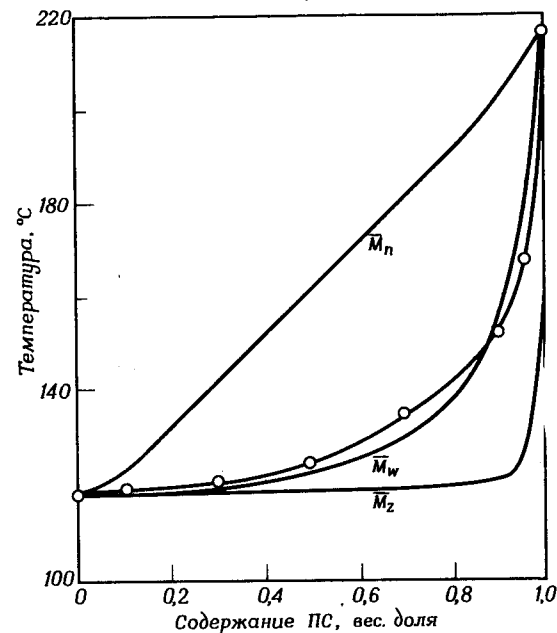


Рис. 4.21. Кривые точек помутнения для системы ПС—ПБМЭ (50:50), где ПС является смесью двух монодисперсных образцов молекулярного веса 10000 и 110000.

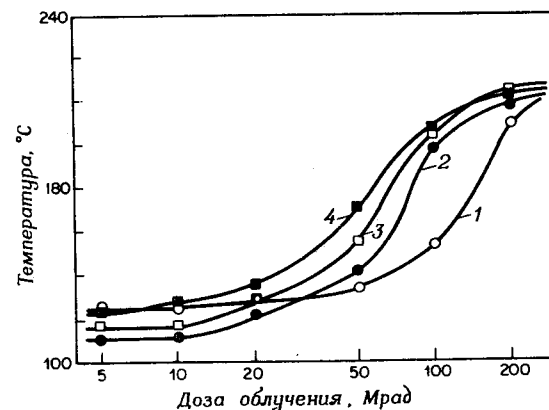


Рис. 4.22. Зависимость температуры помутнения от дозы облучения электронами для системы ПС—ПБМЭ (50:50) при различных значениях молекулярного веса ПС.

Молекулярный вес ПС: 1) 51000; 2) 110000; 3) 498000; 4) 2000000.

ния резко увеличивается в области доз облучения от 50 до 100 Мрад. Начало гелеобразования для ПС молекулярного веса $2 \cdot 10^6$, $4,98 \cdot 10^5$, $1,1 \cdot 10^5$ и $5,1 \cdot 10^4$ наблюдается при дозах облучения 10, 20, 50 и 100 Мрад соответственно. Появление поперечных связей между молекулами ПС и ПВМЭ приводит, вероятно, к образованию взаимопроникающих сеток (том 2, гл. 11), и температура разделения на фазы увеличивается как следствие ограничения подвижности полимерных цепей.

В. Морфология смесей

Непрерывность фаз является важной отличительной чертой смесей при спиновальном механизме распада. Такую морфологию наблюдали в смесях полистирол—поливинилметилэфир [18] и сополимер стирола с акрилонитрилом (САН)—полиметилметакрилат (ПММА) [14]. Структуру первой системы изучали методом фазово-контрастной микроскопии. Исследования проводили в ряде точек на фазовой диаграм-

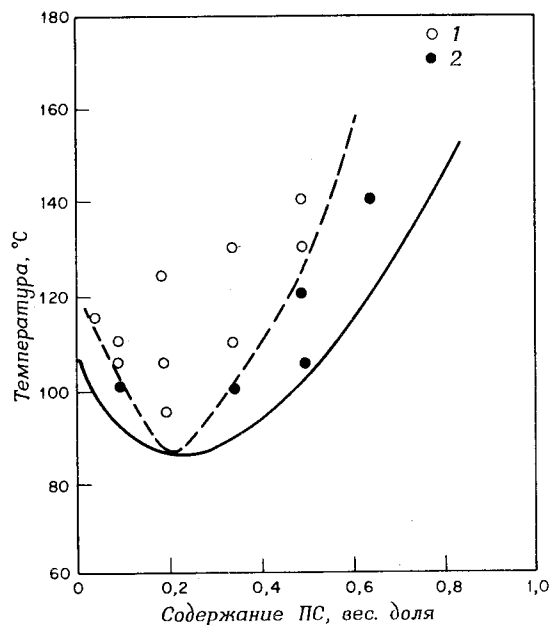


Рис. 4.23. Графическое представление температур и составов смесей, при которых в световом микроскопе наблюдается их распад на фазы по спиновальному механизму (1) и механизму образования и роста зародышей (2).

Штриховой линией обозначена граница между двумя морфологиями смесей.

ме, обозначенных светлыми и темными кружочками на рис. 4.23. Для образцов, обозначенных светлыми кружочками, было характерно следующее (рис. 4.24):

а) разделение фаз происходило быстро и образовавшиеся фазы были непрерывны и проникали друг в друга;

б) взаимное расположение областей двух фаз в образцах было почти однородным;

в) при увеличении температуры распада на фазы размер фазовых областей уменьшался;

г) на более поздних стадиях фазового разделения размеры фазовых доменов увеличивались при сохранении их взаимосвязанности, однако в некоторых случаях происходило выделение фазы в виде отдельных маленьких сфер и их слияние в макросферы.

Все эти особенности фазового разделения находятся в соответствии с механизмом спиновального распада Кана. Образцы смеси, обозначенные темными кружочками, имели полностью отличающуюся морфологию (рис. 4.25): а) разделение фаз происходило медленно и фазы выделялись в виде сферических микрообластей; б) размер этих сфер был меньше среднего размера доменов, наблюдаемых в первом случае. Подобный характер распада свидетельствует, по-видимому, о разделении фаз по механизму образования и роста зародышей.

Дополнительным подтверждением существования двух механизмов фазового разделения являются результаты исследования структур смеси состава 50 : 50, возникающих при различных температурах (рис. 4.26). Граница раздела между двумя типами возникающих структур смеси лежит приблизительно в области спиновальной кривой (см. рис. 4.23).

Исследование морфологии распавшихся на фазы смесей ПММА и САН (содержащего 28% акрилонитрила) было проведено Макмастером [14]. Кривая точек помутнения для этой системы изображена на рис. 4.27. После нагревания смеси, содержащей 75 вес.% САН, при 265°C в течение нескольких минут в ней были отчетливо видны сферические домены фазы, обогащенной ПММА. Нагревание в течение 2 ч приводило к увеличению размеров доменов приблизительно в два раза. По-видимому, в этом случае разделение фаз происходило преимущественно по механизму образования и роста зародышей.

Структура смеси, содержащей 25% САН, после нагревания при 180°C характеризовалась наличием взаимосвязанных доменов двух фаз, размеры которых существенно не изменялись на ранних стадиях фазового разделения (рис. 4.28). Если судить по различию в контрасте, изменение состава фаз происходило только постепенно. Эти наблюдения отвечают спиновальному механизму распада. При очень длительном нагревании взаимосвязанные домены распались на капельки размером приблизительно 500 мкм.

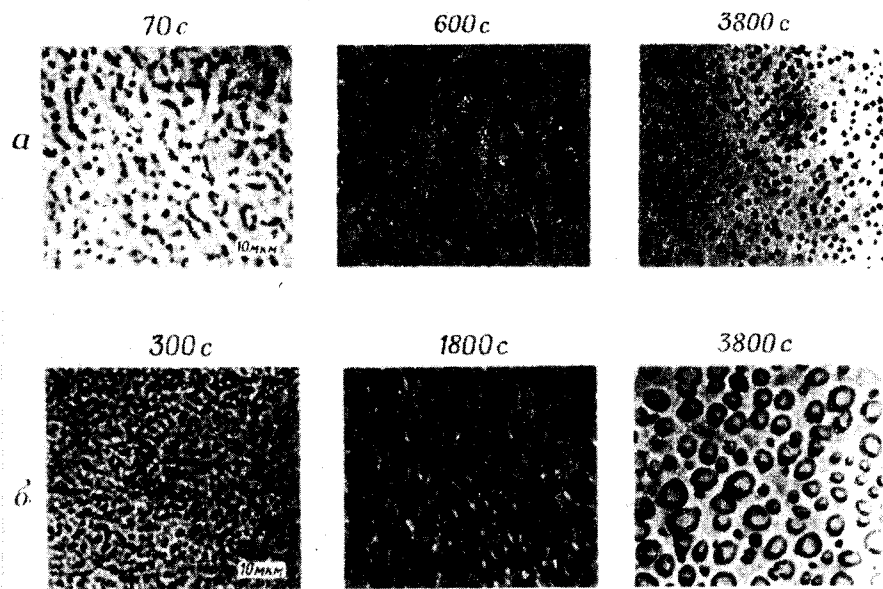


Рис. 4.24. Микрофотографии систем на различных стадиях разделения на фазы (по спиновальному механизму) после быстрого нагрева и термостатирования образца при высоких температурах (условия, соответствующие светлым кружочкам на рис. 4.23).

а—смесь ПС—ПВМЭ состава 5:95 при температуре 115°C; б—смесь ПС—ПВМЭ состава 20:80.

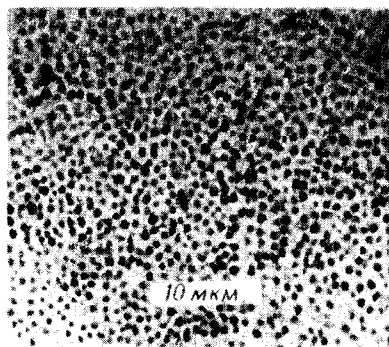


Рис. 4.25. Микрофотография, показывающая разделение на фазы по механизму образования и роста зародышей в смеси ПС—ПВМЭ состава 65:35 при 140°C через 10 700 с.



Рис. 4.26. Микрофотографии систем на начальном этапе разделения на фазы в системе ПС—ПВМЭ состава 50:50.

а—температура распада 120°C, время 3800 с; б—температура распада 130°C, время 220 с; в—температура распада 140°C, время 80 с.

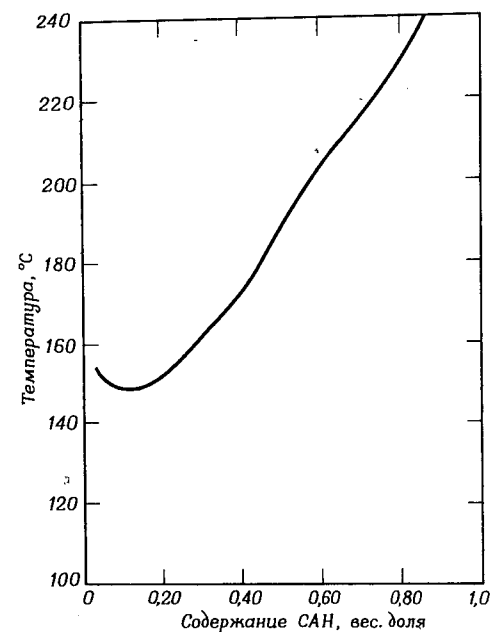


Рис. 4.27. Экспериментальная кривая точек помутнения для системы сополимер стирола с акрилонитрилом—полиметилметакрилат [42].

Г. Кинетика разделения на фазы

1. Исследования светорассеяния

В работе [25] исследовали изменение мутности гомогенного раствора поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) в капролактаме (КЛ) при охлаждении его до $110\text{--}120^\circ\text{C}$. Увеличение интенсивности рассеянного света во времени показано на рис. 4.29. На этом рисунке t_0 означает момент времени помещения гомогенного раствора, нагретого до 180°C , в термостат с более низкой температурой, t_b — время, через которое раствор начинает мутнеть, t_i — время, по прошествии которого интенсивность рассеяния светом раствором становится равной половине интенсивности рассеяния в максимуме. Ни t_b , ни t_i не зависят от угла рассеяния, но оба времени зависят от температуры фазового разделения. Эти факты указывают на то, что механизм образования и роста зародышей в данном случае крайне маловероятен.

В соответствии с уравнением (30), выведенным ван Аартсеном и Смолдерсом для описания рассеяния света системами, в которых разделение на фазы протекало по спиновальному механизму согласно теории Кана, зависимость $\ln(dI_{vv}/dt)$ от времени достаточно хорошо передается прямой линией. Однако в области высоких температур при больших временах наблюдается отклонение от линейной зависимости. Вычисленные при помощи уравнения (30) значения $\beta_{кр}$ и λ_{max} приведены в табл. 4.2.

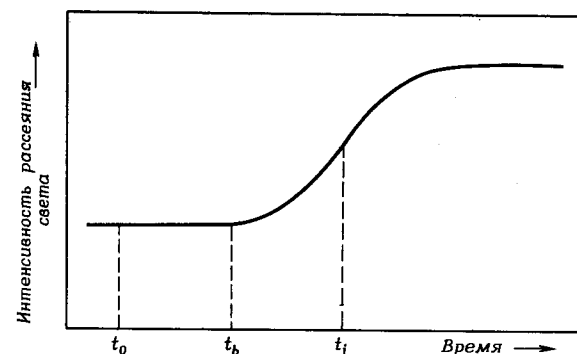


Рис. 4.29. Схематическое изображение кривой изменения интенсивности рассеяния света в течение фазового разделения. t_0 соответствует времени изменения температуры системы.

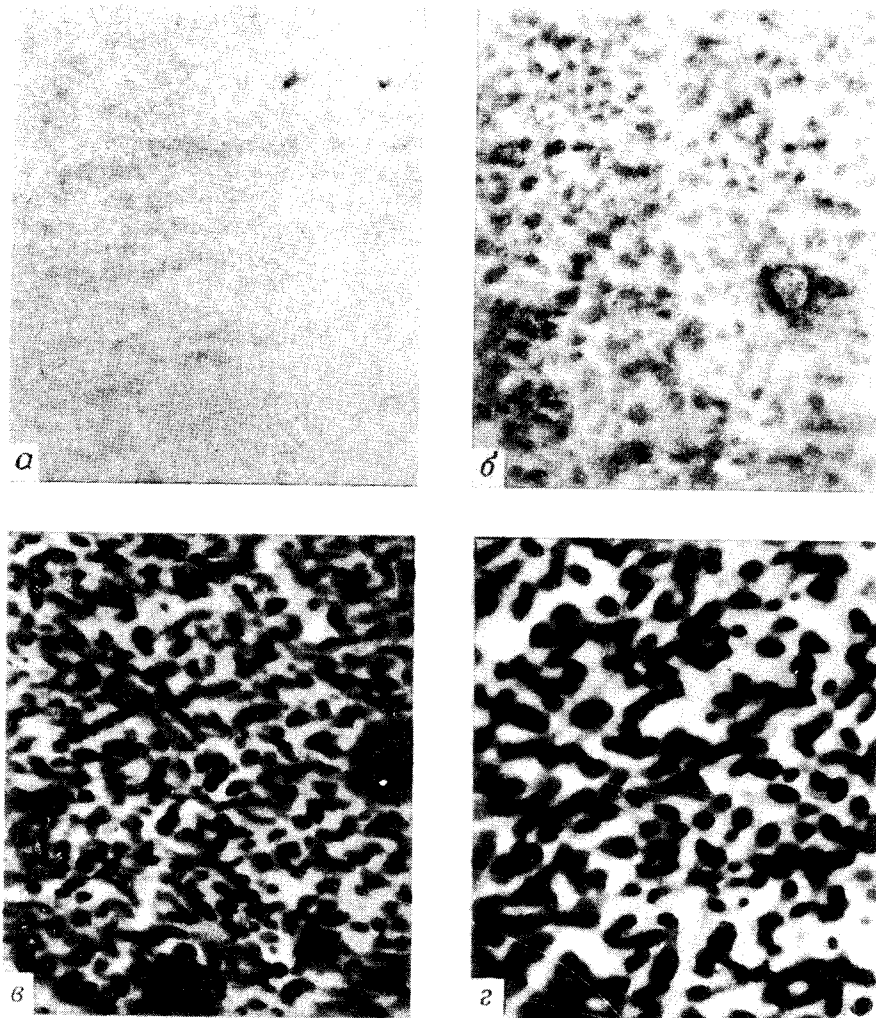


Рис. 4.28. Электронные микрофотографии системы САН—ПММА (25:75) при различных временах фазового разделения при 180°C , протекающего с образованием непрерывных взаимопроникающих фаз [42].

Время разделения на фазы, мин: а) 3,4; б) 4,4; в) 13,4; г) 32,4.

Таблица 4.2

Кинетические параметры фазового разделения в системе поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид — капролактан

$T, ^\circ\text{C}$	55	103	112,5	119	128
$\beta_{\text{кр}}, \text{мкм}^{-2}$	140 ± 15	107 ± 5	100 ± 10	76 ± 4	76 ± 6
$\lambda_{\text{max}}, \text{мкм}$	0,75	0,86	0,89	1,02	1,03

2. Исследования методом ЯМР

На ранних стадиях спинопального распада на фазы их состав должен постоянно изменяться во времени, а размеры и взаимное положение фазовых доменов (т.е. объемы фаз) должны оставаться приблизительно постоянными. Экспериментальное подтверждение этого центрального положения теории Кана может служить важным шагом в доказательстве ее справедливости. Использование импульсного метода ЯМР особенно полезно для этой цели. В табл. 4.3 представлены ре-

Таблица 4.3

Результаты исследования времен спин-решеточной релаксации T_1 при 50°C в системе ПС—ПВМЭ (50:50) после ее разделения на фазы при 130°C в течение различного времени

Время разделения	Длинное T_1 , мс	Короткое T_1 , мс	Доля компоненты длинных T_1 , %	Содержание ПВМЭ в фазе, обогащенной ПС, %
Исходное		195		
20 с	390 ± 30	115 ± 15	40 ± 8	$29,5 \pm 1,5$
40 с	375 ± 20	130 ± 10	35 ± 6	30 ± 1
1 мин	420 ± 20	120 ± 10	37 ± 6	28 ± 1
2 мин	410 ± 10	115 ± 5	39 ± 4	$27,5 \pm 0,5$
4 мин	530 ± 10	112 ± 5	38 ± 4	$23,5 \pm 0,5$
8 мин	610 ± 15	120 ± 5	31 ± 4	$21,5 \pm 0,5$
32 мин	680 ± 15	115 ± 5	33 ± 4	$19,5 \pm 0,5$

зультаты исследования методом ЯМР состава фаз смеси ПС и ПВМЭ, находящихся в соотношении 50:50, после ее термостатирования в течение различного времени при температуре 130°C . Объемная доля фазы, обогащенной ПС, как следует из анализа величины компоненты длинных времен T_1 , остается равной приблизительно 35% в течение 4 мин, а состав каждой фазы согласно значениям двух времен релаксации T_1 постоянно изменяется в течение этого времени. Эти данные убедительно доказывают спинопальный механизм разделения фаз в указанных условиях.

3. Кинетические параметры

Совместное использование данных ЯМР и результатов термодинамических и морфологических исследований позволяет определить все кинетические параметры в теории Кана. Для указанной выше системы ПС—ПВМЭ объемная доля ϕ в уравнении (18) является объемной долей ПВМЭ в фазе, обогащенной ПС. Если через Q обозначить общее изменение концентрации ПВМЭ в фазе, обогащенной ПС, в процессе спинопального распада, то выражение для Q может быть записано приблизительно в следующем виде:

$$Q \approx \left[\int_{-3\pi/2\beta_{\text{max}}}^{3\pi/2\beta_{\text{max}}} (\phi - \phi_0) dx \right]^3 = [(2/\beta_{\text{max}}) A(\beta_{\text{max}})]^3 \exp[3R(\beta_{\text{max}})t],$$

откуда следует, что

$$\ln Q = 3 \ln [(2/\beta_{\text{max}}) A(\beta_{\text{max}})] + 3R(\beta_{\text{max}})t. \quad (34)$$

В соответствии с уравнением (34) зависимость между $\ln Q$ и t должна графически передаваться прямой линией с наклоном $3R(\beta_{\text{max}})$. Экспериментальная зависимость между $\ln Q$ и t действительно приблизительно линейна в течение первых 4 мин, но затем $\ln Q$ стремится к некоторому предельному значению (рис. 4.30). Согласно наклону начального прямолинейного участка кривой

$$R(\beta_{\text{max}}) = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}. \quad (35)$$

Параметр β_{max} может быть определен при микроскопическом исследовании распределения доменов отдельных фаз в смеси, возникшего при

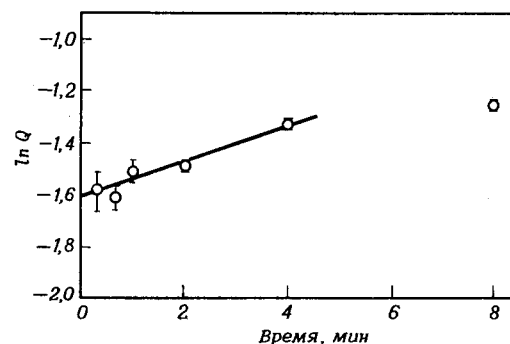


Рис. 4.30. Зависимость логарифма общего изменения концентрации ПВМЭ в фазе, обогащенной ПС, от времени. График построен на основании данных, приведенных в табл. 4.3.

130°С. Если принять, что среднее расстояние между доменами, равное ~0,6 мкм, соответствует половине длине волны флуктуации концентрации, имеющей максимальную скорость распространения, то β_{\max} должно быть соответственно равно

$$\beta_{\max} = 2\pi/\lambda_{\max} = 5,2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}. \quad (36)$$

Подставляя значения $R(\beta_{\max})$ и β_{\max} в уравнение (19), находим, что коэффициент диффузии D равен

$$\tilde{D} = -2,8 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}. \quad (37)$$

Хотя приведенное значение коэффициента диффузии только приблизительно, тот факт, что он — величина отрицательная, не вызывает сомнения, и это является дополнительным подтверждением спиноподобного механизма.

На следующем этапе проводят расчет энергетически-градиентного коэффициента. Используя значения длин волн преобладающих флуктуаций концентраций при двух температурах, а именно 1,2 мкм при 130°С и 0,9 мкм при 140°С, при помощи уравнения (26) были рассчитаны значения $l = 580 \text{ \AA}$ и $T_{\text{сп}} = 391 \text{ К}$ (118°С). Рассчитанное значение $T_{\text{сп}}$ всегда на 2° ниже температуры (120°С), при которой распад на фазы смеси состава 50:50 происходит по механизму образования и роста зародышей. Наличие небольшого расхождения не удивительно, поскольку при приближении к $T_{\text{сп}}$ из неустойчивой области скорость спиноподобного распада уменьшается, и этот механизм начинает играть менее важную роль, если скорости образования и роста зародышей новой фазы не равны нулю. Значение B , рассчитанное исходя из величины температурного коэффициента χ , равно 15,8 кал/см³ ПВМЭ. Соответственно энергетически-градиентный коэффициент оказался равным $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-3} \text{ ПВМЭ}$, а вторая производная свободной энергии по концентрации

$$\partial^2 G/\partial \phi^2 = -4 K \beta_{\max}^2 = -4,1 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^3 \text{ ПВМЭ}.$$

Проведенные выше вычисления основаны на многих приближениях. Общую ошибку в определении отдельных параметров, обусловленную использованием этих приближений, оценить трудно, однако в целом расчеты находятся в соответствии с экспериментальными данными и по крайней мере знак кинетических параметров определен правильно.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Хотя в последнее десятилетие была развита теория фазового состояния полимерных смесей, экспериментальное подтверждение ее применимости к реальным системам затруднено. Для этого, в частности, необ-

ходима разработка новых методов определения размеров доменов фаз и фазового состава. Выяснение, по какому механизму происходит фазовое разделение — по механизму образования и роста зародышей или по механизму спиноподобного распада, является трудной задачей, и в будущем должна быть проделана большая дополнительная работа по изучению фазовых превращений в полимерных смесях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chermin H. A. G., Koningsveld R., *Macromolecules*, **2**, 207 (1969).
2. Koningsveld R., Chermin H. A. G., *Proc. Roy. Soc. London*, **A319**, 331 (1970).
3. Koningsveld R., Kleintjens L. A., Schoeffelers H. M., *Pure Appl. Chem.*, **39**, 1 (1974).
4. Allen G., Gee G., Nicholson J. P., *Polymer*, **2**, 8 (1961).
5. Patterson D., Delmas G., *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 708 (1969).
6. Eichinger B. E., Flory P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2035 (1968).
7. McMaster L. P., *Macromolecules*, **6**, 760 (1973).
8. Delmas G., Patterson D., *Int. Symp. Macromol. Chem. Toronto* (1968).
9. Saeki S., Kuwahara N., Konno S., Kaneko M., *Macromolecules*, **6**, 589 (1973).
10. Konno S., Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M., *Macromolecules*, **8**, 799 (1975).
11. McIntyre D., Rounds N., Campos-Lopez E., *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **10**, 531 (1969).
12. Booth C., Pickles C. J., *J. Polym. Sci., A-2*, **11**, 595 (1973).
13. Bank M., Leffingwell J., Thies C., *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 1097 (1972).
14. McMaster L. P., *Aspects of Liquid—Liquid—Phase transition Phenomena in Multicomponent Polymeric Systems*, *Adv. Chem. Soc.*, Washington, D. C., 1975.
15. Cahn J. W., *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 166 (1968).
16. Cahn J. W., *Acta Met.*, **9**, 795 (1961).
17. Nishi T., Wang T. T., Kwei T. K., *Macromolecules*, **8**, 227 (1975).
18. Turnbull D., *Solid State Phys.*, **3**, (1966).
19. Christian J. W., *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford, 1965.
20. Hilliard J. E., *Phase Transformation*, Chapter 12, *Amer. Soc. Metals. Metals Part*, Ohio, 1970.
21. Cahn J. W., *J. Chem. Phys.*, **42**, 93 (1963).
22. Cahn J. W., Hilliard J. E., *J. Chem. Phys.*, **28**, 258 (1958).
23. Cahn J. W., *Acta Met.*, **14**, 1685 (1966).
24. Hillert M., *Acta Met.*, **9**, 179 (1961).
25. van Aartsen J. J., Smolders C. A., *Eur. Polym. J.*, **6**, 1105 (1970).
26. van Aartsen J. J., *Eur. Polym. J.*, **6**, 919 (1970).
27. Debye P., *J. Chem. Phys.*, **31**, 680 (1959).
28. Seward T. P., III, Uhlmann D. R., and Turnbull D., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**, 634 (1968).
29. Cahn J. W., *J. Appl. Phys.*, **34**, 3581 (1963).
30. Patterson D., Tewari Y. B., Schreiber H. P., Guillet J. E., *Macromolecules*, **4**, 356 (1971).
31. Newmann R. D., Prausnitz J. M., *J. Phys. Chem.*, **76**, 1492 (1972).
32. Desphande D. D., Patterson D., Schreiber H. P., Su R. S., *Macromolecules*, **7**, 530 (1974).

33. Olabisi O., *Macromolecules*, **8**, 316 (1975).
34. Nishi T., Wang T.T., *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
35. Shultz A.R., McCullough C.R., *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 307 (1972).
36. Jones G.P., Douglass D.C., and McCall D.W., *Rev. Sci. Instrum.*, **36**, 1460 (1965).
37. Stockmayer W.H., Stanley H.E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 153 (1950).
38. Kwei T.K., Nishi T., Roberts R.F., *Macromolecules*, **7**, 667 (1974).
39. Kwei T.K., Patterson G.D., Wang T.T., *Macromolecules*, **9**, 780 (1976).
40. Nishi T., Kwei T.K., *Polymer*, **16**, 285 (1975).
41. McMaster L.P., *Copolymers, Polyblends and Composites, Advances in Chemistry Ser.*, № 142, 1975.
42. Eichinger B.E., Flory P., *Tran. Faraday Soc.*, **64**, 2035 (1968).
43. McBrierty V.J., *Polymer*, **15**, 503 (1974).

ГЛАВА 5

ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ

В. Макнайт, Ф. Караш, Дж. Фрид

W.J. Macknight, F.E. Karasz,

Department
of Polymer Science and Engineering,
University of Massachusetts, Amherst,
Massachusetts;

J.R. Fried,

Corporate Research and Development Staff,
Monsanto Company,
St. Louis, Missouri

I. КРИТЕРИЙ СОВМЕСТИМОСТИ

A. Оптическая прозрачность, механические свойства

Пленки и формованные изделия из двух взаимосмешивающихся или совместимых полимеров оптически прозрачны и механически прочны, в то время как подобные изделия из несовместимых полимеров обычно являются мутными и непрозрачными. Так, Июен и Кинсинджер [1] показали, что достаточно добавки даже небольшого количества второго, несовместимого с первым полимера, чтобы пленки становились мутными. Они обнаружили, что из полиметилметакрилата (ПММА), полученного в присутствии 0,01 вес.% ПС, образуются мутные пленки. Хотя пленки, сформованные из смеси двух аморфных совместимых полимеров, всегда прозрачны, прозрачность пленок не может являться однозначным критерием совместимости двух полимеров. В некоторых особых случаях пленки из смеси двух несовместимых или частично совместимых полимеров могут быть оптически прозрачны. В частности, прозрачными могут казаться такие очень тонкие пленки, в которых луч света проходит только через одну из двух фаз [2]. Прозрачными могут быть также пленки, состоящие из двух слоев, образовавшихся в результате разделения на фазы в процессе формования пленки [3]. Однако в большинстве описанных случаев причиной прозрачности гетерогенных

полимерных пленок является равенство показателей преломления двух полимеров [2—4] или меньший размер дисперсной фазы по сравнению с длиной волны видимого света [2, 4].

Розен [4] установил, что критический размер доменов в микрогетерогенной смеси, меньше которого пленки становятся прозрачными, составляет приблизительно 0,1 мкм (или 1000 Å). Енкель и Хервиг [5] предположили, что прозрачность гетерогенных смесей поливинилацетата (ПВА) и полиметилметакрилата (ПММА) обусловлена, по-видимому, малыми размерами доменов ПВА, распределенных в матрице ПММА. Связь между размерами доменов дисперсной фазы и прозрачностью пленок наблюдал Бэнк с сотр. [6] при разделении на фазы при нижней критической температуре смешения смеси полистирол—поливинилметилловый эфир. По мере увеличения размеров доменов дисперсной фазы в процессе фазового разделения пленки из полностью прозрачных становятся голубоватыми вследствие рэлеевского рассеяния падающего света на доменах критических размеров. В конце концов после длительного нагревания размеры доменов увеличиваются настолько, что пленки начинают опалесцировать или становятся белыми. Из блок-сополимеров с несовместимыми гомополимерными блоками также можно получить прозрачные пленки, если размеры фазовых доменов меньше критических.

Так, например, Перри [7] показал, что блок-сополимеры стирола и акрилонитрила образуют прозрачные пленки, если диаметр полиакрилонитрильных доменов меньше 560 Å. Несколько позже Кенни [8] получил прозрачные пленки из блок-сополимеров стирола и бутадиена, в которых размеры полибутадиеновых доменов составляли около 300 Å. Как было указано выше, пленки из двух несовместимых полимеров прозрачны, если оба полимерных компонента имеют одинаковые показатели преломления. Бон [9] установил, что предельно допустимое для сохранения прозрачности различие показателей преломления компонентов составляет 0,01. Например, смеси несовместимых полистирола и поликарбоната на основе бисфенола А с показателями преломления 1,585 и 1,590 соответственно дают прозрачные пленки [10]. Бауер и др. [11] показали, что можно получать прозрачные смеси термопласт—эластомер с высокой ударопрочностью, используя в качестве одного компонента сополимер такого состава, чтобы его показатель преломления совпал с показателем преломления другого компонента. Этот факт представляет большой практический интерес. Так, согласно данным Платцера [12], жесткие компаунды для изготовления прозрачных бутылок можно получать из смеси поливинилхлорида и привитого сополимера метилметакрилата, бутадиена и стирола, обладающих совпадающими показателями преломления. Такие гетерогенные смеси, прозрачные при одной температуре, могут быть мутными при более высоких или более низких температурах, если температурные зависимости показателей преломления двух компонентов различны [4, 13].

Пленки, полученные из смесей совместимых полимеров, кроме про-

зрачности, обладают хорошими механическими свойствами, особенно разрывной прочностью. Разрывная прочность смесей совместимых полимеров зависит от их состава, но она, как правило, не меньше средневесовой из соответствующих значений прочности двух исходных компонентов. В этом случае зависимость разрывной прочности от состава близка к линейной. Часто кривая зависимости разрывной прочности от состава смеси имеет невысокий максимум в определенном интервале составов [8, 15, 16]. Этот синергетический эффект не имеет точного объяснения, но, вероятно, он обусловлен сильным специфическим межмолекулярным взаимодействием, которое приводит к более плотной упаковке макромолекул, т.е. к большей удельной плотности смеси, чем это следует из правила аддитивности. Такие отклонения были обнаружены для некоторых смесей совместимых полимеров [17—19].

В случае несовместимых полимеров, напротив, на кривой зависимости разрывной прочности от состава имеется широкий минимум [7, 15, 20, 21]. Если исходить из этих наблюдений, то по форме кривой зависимости разрывной прочности от состава смеси можно, вероятно, судить о ее гомогенности.

Фрид [15] недавно показал, что разрывная прочность смесей очень чувствительна к совместимости их компонентов. Виноградов [22] предложил использовать в качестве количественной меры гомогенности смеси параметр ε

$$\varepsilon = (A - A_1)/(A_2 - A_1). \quad (1)$$

В уравнении (1) A — некоторая экспериментально определяемая прочностная характеристика смеси, например разрывная прочность, а A_1 и A_2 — предельные значения этой характеристики, теоретически вычисленные соответственно для двухфазной модели смеси и гипотетической модели смеси с полной совместимостью ее компонентов.

Увеличение разрывной прочности смеси при совместимости полимеров сопровождается обычно уменьшением ее ударной прочности [20]. Хорошо известно, что для высокой ударной прочности термопластов, наполненных каучуком, необходима высокая адгезия матрицы к поверхности частиц дисперсной фазы [4, 23] (том 2, гл. 13 и 14). Размер частиц дисперсной фазы также важен. Уеттон и др. [24] показали, что ударная прочность наполненных каучуком термопластов увеличивается при изменении размеров частиц дисперсной фазы в интервале от 0,1 до 0,4 мкм (выше критических размеров прозрачности). Разинская и др. [25] установили, что максимальной ударной прочностью обладают смеси, в которых отношение площади поверхности дисперсной фазы к ее объему находится в пределах $1,5\text{—}25\text{ мкм}^{-1}$. Ударная прочность смесей таких совместимых полимеров, как поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО) и полистирол, может быть улучшена введением в них дисперсной каучуковой фазы, как это делают при получении ударопрочного полистирола [26].

Б. Фазовые и релаксационные переходы

1. Смеси с одной температурой стеклования, зависящей от их состава

По-видимому, наиболее однозначным критерием совместимости полимеров является наличие у смеси одной температуры стеклования, промежуточной между температурами стеклования двух полимерных компонентов. Если разрешающая способность используемого метода определения температуры стеклования достаточно высока, то наличие одной температуры стеклования указывает на гомогенность смеси на молекулярном уровне. Краузе и Роман [27] показали, что смеси совместимых полиизопропилметакрилата и полиизопропилакрилата имеют те же самые $T_{ст}$ (определенные дилатометрически), что и статистические сополимеры соответствующих мономеров такого же состава. Можно считать, что в этом случае окружение каждого звена в макромолекулах гомополимеров приблизительно такое, как и в макромолекулах сополимера, имеющих различные звенья в той же самой цепи.

Противоположная картина наблюдается для смесей из полностью несовместимых полимеров, в которых происходит разделение на фазы. Такие смеси имеют те же температуры стеклования и температурные интервалы стеклования, что и чистые их компоненты. В промежуточных случаях, когда компоненты совмещаются только частично или когда содержание дисперсной фазы крайне мало, происходит сдвиг $T_{ст}$ отдельных компонентов [15, 28, 29]. Кроме этого, было обнаружено, что калориметрически определенный температурный интервал стеклования расширяется как для смесей с полностью совместимыми компонентами [6, 15], так для смесей с частично совместимыми компонентами [15, 30]. Причина этого в микрогетерогенности системы, обусловленной существованием локальных флуктуаций состава, которые превышают обычные плотности и температурные флуктуации [31]. Подобное расширение температурного интервала стеклования установлено также для гетерогенных сополимеров [32]. Одновременное расширение температурного интервала стеклования, повышение более низкой температуры стеклования и понижение более высокой температуры стеклования компонентов двухфазных полимерных смесей указывает на то, что система находится в состоянии очень близком к совмещению компонентов [15]. В то же время узкий температурный интервал стеклования и совпадение температур стеклования компонентов в смеси с температурами стеклования исходных полимеров свидетельствует о макроскопическом разделении фаз.

Были многочисленны попытки связать $T_{ст}$ смесей совместимых полимеров с их составом, как это сделано для статистических сополимеров. Для ряда смесей совместимых полимеров [17, 33, 34] наблюдается зависимость $T_{ст}$ от состава смеси, которая передается простым соотно-

шением Фокса [35]

$$1/T_{ст, см} = w_1/T_{ст1} + w_2/T_{ст2}, \quad (2)$$

где w_1 и w_2 весовая доля соответствующего компонента, а $T_{ст, см}$, $T_{ст1}$, $T_{ст2}$ — температуры стеклования соответственно смеси, компонента 1 и компонента 2. Температуры стеклования ряда других смесей совместимых полимеров [37, 38] подчиняются более сложной зависимости Келли—Бики [30]

$$T_{ст, см} = [T_{ст1} + (K T_{ст2} - T_{ст})\phi_2] / [1 + (K - 1)\phi_2], \quad (3)$$

где параметр K — отношение разностей коэффициентов теплового расширения компонентов 1 и 2 выше и ниже температуры стеклования ($K = \Delta\alpha_2/\Delta\alpha_1$), а ϕ — объемная доля каждого компонента. И наконец, зависимость температуры стеклования некоторых смесей совместимых полимеров [27] не может быть аппроксимирована ни одним из таких хорошо известных уравнений, как уравнения Фокса, Келли—Бики, Гордона—Тейлора [39], Гиббса—Димарцио [40] или Кенига [41].

Для некоторых статистических сополимеров также наблюдали [27, 42, 43] аналогичное отклонение зависимостей температура стеклования — состав от указанных уравнений. Более удачным для описания композиционной зависимости температур стеклования сополимеров оказалось использование выражения типа уравнения Гиббса—Димарцио, в котором учитывается влияние последовательностей диад мономерных звеньев на жесткость цепи [42—44]. По-видимому, при использовании уравнений такого типа на основании зависимости температур стеклования смесей совместимых полимеров от их состава можно получить определенную информацию о характере межмолекулярных контактов, однако в настоящее время такие данные отсутствуют.

2. Плавление смесей

В более раннем обзоре по полимерным смесям Бон [45] на основании анализа энтальпии смешения высказал мнение, что невозможно совмещение кристаллического полимера с любым другим полимером, за исключением крайне маловероятного случая образования смешанных кристаллов. Однако вскоре после 1968 г. несколько групп исследователей обнаружили ряд пар совместимых полимеров, один из которых был кристаллическим.

Примерами таких пар являются смеси поливинилиденфторида (ПВФ₂) с полиметилметакрилатом (ПММА) [37, 46, 47] и полиэтилметакрилатом (ПЭМА) [37, 48, 49], поливинилхлорида (ПВХ) с поли-ε-капролактоном (ПКЛ) [50—52], а также поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) с атактическим или изотактическим полистиролом (ПС) [53, 54, 56]. В смеси ПФО и изотактического ПС возможна как кристаллизация только одного ПС, так и одновременная кристаллизация ПФО

и ПС (разд. IV, Б) при подборе подходящего растворителя и (или) при соответствующей термической обработке смеси.

Всем этим смесям кристаллического и аморфного полимера присущи три общие характерные черты. Во-первых, оба полимера, по-видимому, совместимы в текучем состоянии. Во-вторых, при охлаждении расплавленных смесей происходит кристаллизация кристаллизующегося компонента, но степень кристалличности смеси быстро уменьшается при увеличении содержания аморфного компонента. Такое уменьшение степени кристалличности системы ПВФ₂—ПММА показано на рис. 5.1. На этом рисунке представлена зависимость площади эндотермического пика плавления на кривых ДТА (приведенной к единице массы) от весового содержания кристаллизующегося компонента в смеси. Кривая 2 представляет собой теоретически ожидаемую зависимость площади пика плавления от состава смеси для случая, когда ПММА является простым разбавителем ПВФ₂ и не оказывает влияния на его кристаллизацию. Как видно из хода экспериментальной кривой 1, кристаллизация ПВФ₂ замедляется при содержании его меньше 80 вес.%, а при содержании в смеси более 50 вес.% аморфного ПММА кристаллизация ПВФ₂ в использованных условиях термической обработки образцов вообще не происходит.

Третьей характерной чертой смесей кристаллического и аморфного

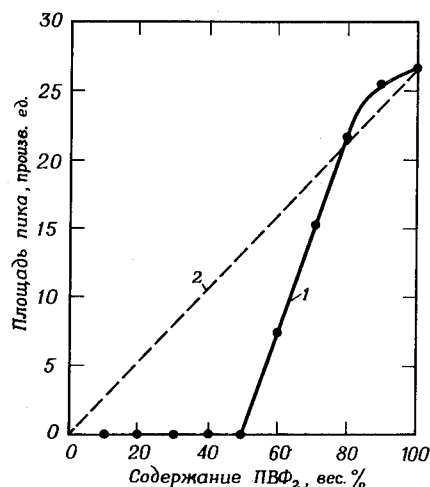


Рис. 5.1. Зависимость площади эндотермического пика плавления (как меры степени кристалличности) смесей поливинилиденфторида и полиметилметакрилата от их состава. Данные дифференциального термического анализа [47].

1 — экспериментальная кривая; 2 — теоретическая зависимость.

полимеров является существенное понижение температуры плавления ($T_{пл}$) кристаллического полимера вследствие разбавляющего действия аморфного компонента. В верхней части рис. 5.2 температура плавления ПВФ₂ представлена как функция весового содержания этого полимера в смеси ПВФ₂—ПММА. При содержании в смеси 40 вес.% ПММА температура плавления ПВФ₂ приблизительно на 10°С ниже равновесной температуры плавления ($T_{пл}^0$) чистого ПВФ₂. Подобное понижение температур плавления кристаллических полимеров наблюдается и в других смесях, что является одной из причин ухудшения кристаллизуетности смесей с высоким содержанием аморфного компонента. Понижение $T_{пл}$ во всех исследованных смесях сопровождалось увеличением $T_{ст}$ смеси при холодной кристаллизации кристаллизующегося компонента с более низкой $T_{ст}$ из твердого раствора и при увеличении содержания аморфного компонента с более высокой $T_{ст}$ (нижняя часть рис. 5.2). Вследствие этих обстоятельств происходит сужение интервала $T_{пл} - T_{ст}$, что в свою очередь серьезно кинетически затрудняет процесс кристаллизации. Дополнительной причиной неспособности кристаллизироваться смесей с высоким содержанием аморфного компонента является возрастающая изолированность отдельных цепей кристаллизующегося компонента

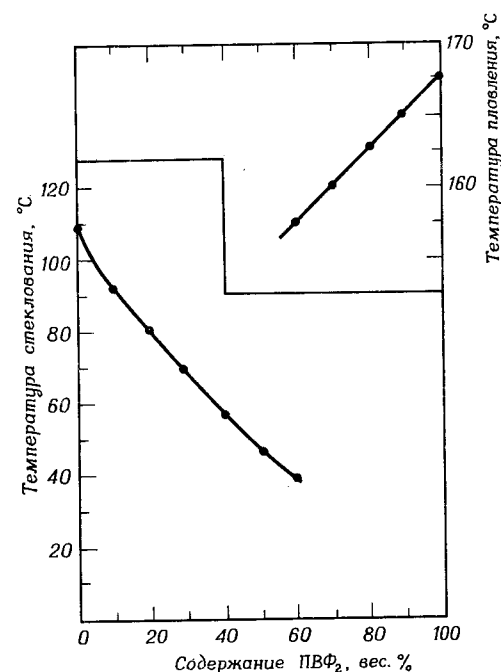


Рис. 5.2. Температуры стеклования и плавления смесей поливинилиденфторида и полиметилметакрилата различного состава [47].

в гомогенной смеси при увеличении содержания аморфного компонента и понижение подвижности макромолекул в процессе кристаллизации вследствие указанного выше сужения интервала $T_{пл} - T_{ст}$. В результате этого при высоких концентрациях аморфного компонента размеры доменов кристаллизующегося полимера становятся, по-видимому, меньше размеров критических зародышей кристаллизации [52].

Первые попытки количественно описать наблюдаемое понижение температуры плавления были основаны на использовании хорошо известного уравнения Флори для температуры плавления полимера в системе полимер—растворитель [57—59]. Для высокомолекулярного полимера и низкомолекулярного растворителя это уравнение имеет вид

$$1/T_{пл} - 1/T_{пл}^{\circ} = (R/\Delta H_u)(V_u/V_1)(\phi_1 - \chi\phi_1^2), \quad (4)$$

где R — газовая постоянная, ΔH_u — теплота плавления индивидуального кристаллического полимера в расчете на повторяющееся звено, ϕ — объемная доля растворителя, V_u и V_1 — молярные объемы повторяющегося звена и растворителя соответственно, χ — параметр взаимодействия полимер—растворитель, а $T_{пл}$ и $T_{пл}^{\circ}$ — экспериментально наблюдаемая и равновесная ($T_{пл}^{\circ} = \Delta H_u/\Delta S_u$) температуры плавления кристаллического полимера. Согласно уравнению (4), наблюдаемые значения понижения температуры плавления в рассмотренных выше смесях соответствуют отношению молярных объемов повторяющегося звена кристаллизующегося полимера и растворителя (т.е. аморфного полимера), равному величине порядка 10^{-1} — 10 [60]. Это означает, что эффективный молярный объем высокомолекулярного растворителя существенно меньше объема всей полимерной цепи, а этот факт может рассматриваться как термодинамическое доказательство образования гомогенных смесей и совместимости полимеров на сегментальном уровне [53].

Недавно Ниши и Уэнг [46] зывели уравнение, более подходящее для описания полимерных систем, содержащих высокомолекулярный растворитель. При выводе этого уравнения авторы исходили из уравнения Скотта [61] для термодинамических потенциалов смещения двух полимеров, полученного при использовании решеточной модели Флори—Хаггинса. В форме, предложенной Имкеном и др. [48], уравнение, описывающее понижения температуры плавления в таких системах, имеет следующий вид:

$$T_{пл}^{\circ} - T_{пл} = -T_{пл}^{\circ}(V_{u2}/\Delta H_{u2})B\phi_1^2. \quad (5)$$

Компонент 2 в этом уравнении является кристаллизующимся полимером, а коэффициент B связан с параметром взаимодействия χ соотношением

$$B = RT(\chi/V_1). \quad (6)$$

В соответствии с уравнением (5) зависимость $(T_{пл}^{\circ} - T_{пл})$ от ϕ_1^2 должна графически передаваться прямой линией, проходящей через начало координат. Параметр взаимодействия для смеси полимер—полимер может быть определен исходя из наклона этой прямой. Ниши и Уэнг [46] обнаружили, что уравнение (5) хорошо описывает наблюдаемые понижения температур плавления для системы ПВФ₂—ПММА (экстраполяция прямой приводит в начало координат). Вычисленное значение параметра взаимодействия χ при 160°С оказалось равным $-0,295$. Такое значение параметра взаимодействия является правдоподобным вследствие существования термодинамических ограничений смешения двух высокомолекулярных полимеров (см. гл. 2—4). Подобные результаты были получены для смеси ПВФ₂—ПЭМА и другими авторами [48, 49].

II. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Как было показано в разд. I, Б, 1, существование у смесей полимеров одной $T_{ст}$, зависящей от их состава, является более строгим критерием совместимости полимеров, чем прозрачность пленок, приготовленных из этих смесей. Существует много методов определения $T_{ст}$ полимеров, в частности методы дифференциального термического анализа (ДТА), термического оптического анализа (ТОА), термомеханического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а также динамические механические, диэлектрические и дилатометрические исследования. Ниже кратко рассмотрен ряд этих методов, наиболее широко используемых для определения $T_{ст}$ полимерных смесей. При этом основное внимание обращено на преимущества и недостатки применения каждого из рассматриваемых методов для изучения совместимости полимеров.

А. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии широко используют для изучения совместимости полимеров, а также для определения степени кристалличности аморфно-кристаллических смесей полимеров [46, 49, 53]. Например, ДСК использовали для изучения совместимости изотактического и синдиотактического ПММА [62], при исследовании влияния условий смешения на совместимость ПММА и поливинилацетата [63], при изучении взаимопроникающих сеток полиакрилатов и полиуретанов [64], для выяснения влияния природы растворителя на совместимость полистирола и поливинилметилового эфира [65], при исследовании [15] влияния состава сополимеров *n*-хлорстирола и стирола на их совместимость с ПФО (разд. V, Г, 1).

Термограммы в дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-термограммы) представляют собой зависимость теплоемкости

C_p исследуемого образца от температуры. Температуру стеклования $T_{ст}$ на этих термограммах определяют либо как температуру точки перегиба на участке скачкообразного изменения C_p в области стеклования, либо как температуру в точке пересечения касательной в указанной выше точке перегиба с нулевой линией (метод касательной), либо как температуру, соответствующую средней точке в области скачка теплоемкости ($1/2 \Delta C_p$). Гриффитс и Мейзи [65] показали, что для индивидуальных полимеров наибольшая сходимость в определяемых значениях $T_{ст}$ наблюдается при использовании метода касательной и условии, что скорость нагревания составляет 8 град/мин. Ричардсон и Севил [66] считают, что при перестройке исходных экспериментальных ДСК-термограмм в кривые температурной зависимости энтальпии образцов температуру стеклования можно определять с точностью $\pm 1^\circ \text{C}$. Флинн [67] опубликовал обзор по использованию метода ДСК для определения термодинамических параметров полимеров.

Кроме быстроты измерения, наиболее важными преимуществами использования метода ДСК для исследования полимерных смесей являются небольшие навески исследуемых образцов (обычно 5—30 мг), возможность исследований при высоких скоростях нагревания, что позволяет изучать в отсутствие стабилизаторов такие термически неустойчивые полимеры, как ПВХ. Можно еще добавить, что метод ДСК позволяет исследовать полимерные смеси, полученные совместным осаждением полимеров, в порошкообразной форме, дает возможность строго контролировать термическую предысторию образцов путем программирования циклов нагревание—охлаждение, а также позволяет количественно определять состав мультифазных или гомогенных смесей полимеров исходя из измеренных значений $T_{ст}$ и скачков теплоемкости ΔC_p [68].

Б. Динамические механические методы исследования релаксационных процессов

Динамические механические методы исследования релаксационных процессов в полимерах широко используют для изучения их совместимости. Эти методы исследования позволяют определить динамические модули упругости полимерных образцов как функцию температуры в определенном интервале частот [69]. При помощи традиционного крутильного маятника может быть определена температурная зависимость модуля потерь при сдвиге G'' и динамического модуля сдвига G' при частоте порядка 1 Гц. Температуру стеклования (или температуры стеклования) смеси определяют как температуру максимума G'' или $\lg \delta$ ($\lg \delta = G''/G'$) в области главного релаксационного процесса, соответствующего развитию сегментальной подвижности при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластическое (в аморфных полимерах такой переход обычно называют « α -релаксационным переходом»). Про-

мышленно выпускаемый прибор реовиброн (Rheovibron) позволяет исследовать образцы различной формы и определить модуль потерь при растяжении E'' в широком диапазоне частот. В этом случае $\lg \delta$ вычисляют как отношение E''/E' . Несколько изменив геометрию держателя образца, при помощи реовиброна можно определять динамический модуль сдвига [70] и динамический модуль всестороннего сжатия [71].

Были достигнуты значительные успехи в моделировании динамических механических свойств двухфазных систем при помощи набора последовательно и параллельно соединенных упругих и вязких механических элементов [72—74]. Бону [75] даже удалось получить количественную информацию об объеме фаз и структуре двухфазной системы на основе теоретических соотношений для модулей упругости композитов (гл. 8). Результаты механических исследований были использованы Ниши и др. [79] для изучения фазового разделения в смесях ПВХ с термопластичными эластомерами хайтрел. Необходимое для этой цели разделение налагающихся друг на друга двух широких пиков $\lg \delta$ авторы проводили на основании распределения времен релаксации Фуосса—Кирквуда. Недавно Акияма и др. [77] использовали динамический механический метод для изучения фазового разделения при нижней критической температуре смешения (НКТС) в смесях поливинилнитрата и полиметилакрилата. Динамический механический метод исследования был применен также Марцинчином и др. [78] для изучения перехода от совместимости к несовместимости компонентов в смесях ПВХ и хлорированного сополимера этилена и винилацетата (ЭВА) при содержании ЭВА больше 38 вес.%. Приведенные выше работы являются типичными примерами использования динамического механического метода исследования релаксационных процессов для изучения совместимости полимеров. Общее же число работ в этой области слишком велико, чтобы все они могли быть здесь рассмотрены.

К недостаткам динамического механического метода исследования по сравнению с методом ДСК можно отнести необходимость использования в качестве образцов полимерных смесей только пленок и волокон; порошкообразные образцы не могут быть исследованы этим методом. В связи с этим при интерпретации полученных данных особое внимание следует обращать на термическую предысторию исследуемых образцов, а при рассмотрении данных для пленок и волокон, полученных через раствор,—на влияние использованного растворителя. Основным преимуществом рассматриваемого метода исследования по сравнению с ДСК является то, что он позволяет установить влияние смешения на низкотемпературные вторичные релаксационные переходы каждого из полимерных компонентов. Такие вторичные релаксационные переходы связаны с развитием мелкомасштабных ограниченных видов движения в основной полимерной цепи, например движения звеньев типа коленчатого вала [79], а также с развитием крутильных и вращательных движений боковых групп. О'Рейли и Караш [80] пришли к выводу, что измерение теплоемкости, в частности методом ДСК, не

позволяет обнаружить вторичные релаксационные переходы, поскольку вследствие недостаточно кооперативного характера развития указанных видов молекулярного движения они происходят в слишком широком температурном интервале. Вторичные релаксационные переходы более чувствительны к влиянию ближнего окружения макромолекул, поэтому их изучение позволяет получить более подробную информацию об уровне смещения различных полимерных молекул в гомогенной смеси.

Имеется много указаний на то, что в смесях совместимых полимеров происходит расширение температурной области вторичных переходов и что максимумы механических потерь компонентов смеси налагаются друг на друга, осложняя интерпретацию результатов измерения [34]. В то же время для некоторых смесей совместимых полимеров, например ПВХ и ЭВА (совместим сополимер, содержащий 65—70 вес. % винилацетатных групп), не наблюдали изменения характера вторичных переходов каждого из компонентов, хотя области их главного релаксационного перехода—стеклования—сливаются и смещаются по температурной шкале [33]. В случае более сильных специфических взаимодействий макромолекул смешиваемых полимеров может происходить смещение температуры и (или) уменьшение интенсивности вторичных релаксационных максимумов [16, 17, 50, 81].

В. Диэлектрический метод исследования релаксационных переходов

Метод диэлектрических измерений использовали для изучения полимерных смесей значительно меньше, чем методы ДСК и динамических механических испытаний. Это обусловлено частично экспериментальными трудностями, присущими диэлектрическому методу исследования, а также частично недостаточной чувствительностью этого метода при исследовании смесей неполярных полимеров. Аналогично определению температурной зависимости комплексного модуля при динамических механических измерениях, при диэлектрических исследованиях устанавливают зависимость компонент комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) от температуры и частоты.

В отличие от динамического механического метода в последнем случае легко осуществимо проведение исследований в широком диапазоне непрерывно меняющихся частот. Это позволяет устанавливать зависимость динамических диэлектрических проницаемостей ϵ'' и ϵ' или $\tan \delta$ ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$) как от температуры при различных частотах (измерения в температурной плоскости), так и от частоты при выбранных температурах (измерения в частотной плоскости). Частотные измерения представляют особый интерес, поскольку позволяют изучать совместимость полимеров при температурах выше и ниже T_{ct} и соответственно разделение на фазы как при нижних, так и при верхних критических температурах смещения [82]. Однако полностью указанные преимущества диэлектрического метода исследования пока не реализованы.

Диэлектрический метод был использован для изучения разделения на фазы в блок-сополимерах и в смесях различных гомополимеров [83], для изучения влияния природы растворителя на совместимость ПС и ПВМЭ при получении пленок методом полива [84], а также для исследования совместимости компонентов в смесях ПВХ—ЭВА. Недавно Акияма и сотр. [85] продемонстрировали возможность использования техники дифференциального термического анализа (ДТА) для измерения диэлектрических потерь путем регистрации тепла, выделяемого полимерным образцом в переменном электрическом поле вследствие этих потерь. Авторы указанной работы также показали, что ширину нормализованных диэлектрических кривых (кривых зависимости $\epsilon''/\epsilon_{\max}'$ от f/f_{\max}) можно использовать как качественную меру гомогенности смеси.

Г. Дилатометрия

Дилатометрию — первый способ определения T_{ct} полимеров — мало использовали при исследовании полимерных смесей, поскольку современные приборы для термического анализа позволяют проводить такие измерения более быстро и удобно. При дилатометрических исследованиях температуру стеклования определяют как температуру в точке излома на кривой температурной зависимости удельного объема полимера. В отличие от ДСК метод дилатометрии требует применения образцов больших размеров, больше времени и большей тщательности в приготовлении образцов и при проведении измерений.

По-видимому, впервые дилатометрический метод был использован для изучения смесей Бойером и Спенсером [86]. Впоследствии дилатометрический метод использовали для изучения смесей совместимых эластомеров [87] и смесей совместимых полиизопропилакрилата и полиизопропилметакрилата [27], для изучения взаимопроникающих сеток [88], а также при исследовании [37] смесей совместимых кристаллического и аморфного полимеров, ПВХ₂ с ПММА и с ПЭМА (разд. 1, Б, 2).

III. ОГРАНИЧЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ СМЕСИ КАК КРИТЕРИЯ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Методы определения температур стеклования смесей полимеров рассмотрены в предыдущем разделе. Для полимерных смесей, о совместимости компонентов которых нельзя судить по прозрачности пленок вследствие близких значений их показателей преломления или вследствие слишком малых размеров доменов дисперсной фазы (разд. I, А), наличие только одной T_{ct} является определяющим свидетельством совместимости полимеров (разд. I, Б, 1). Однако в некоторых случаях, рассмотренных ниже, использование T_{ct} как критерия совместимости полимеров неправомерно и может привести к ошибочным выводам.

А. Различие между температурами стеклования гомополимеров

Наличие единственной температуры стеклования смеси служит критерием совместимости полимеров, если их температуры стеклования достаточно отличаются друг от друга, для того чтобы экспериментально их можно было определить как две отдельные температуры. Рассмотренные в разд. II экспериментальные методы отличаются в некоторой степени по разрешающей способности определения температур стеклования, но все они не позволяют четко разделить $T_{ст}$, отличающиеся менее чем на 20° . Так, Хьюз и Браун [89] указали на трудность раздельного определения температур стеклования в смесях несовместимых полиметилакрилата и поливинилацетата, $T_{ст}$ которых (определенные при помощи крутильного маятника) отличаются на 22° .

При динамических механических исследованиях пики потерь двух несовместимых полимеров, вершины которых отстоят друг от друга менее чем на $30\text{--}40^\circ$, налагаются друг на друга, при этом пик потерь компонента, присутствующего в меньшем количестве, проявляется в виде плеча у более высокого пика. Однако в этом случае можно оценить температуры стеклования каждого из компонентов. Так, например, Зеффрид и Колеске [90] сообщили, что им удалось разделить пики на температурной зависимости модуля потерь при сдвиге G'' быстро охлажденной аморфной смеси поли- ϵ -капролактона и поли- ϵ -метил- ϵ -капролактона, максимумы потерь которых находятся при -60 и -40°C соответственно. Бухдалу и Нильсену [31] удалось разделить максимумы потерь ПВХ и ПС, сдвинутые относительно друг друга всего на 25° . При меньшем температурном интервале между двумя пиками равной интенсивности они сливаются в один широкий пик и разделение их невозможно.

Близость температур стеклования компонентов смеси является еще более серьезным препятствием для их определения при использовании методов ДСК и дилатометрии. На сложность проведения прямых отрезков при наличии нескольких точек излома на кривой температурной зависимости удельного объема указывали авторы работы [27]. Возможность установления методом ДСК отдельных $T_{ст}$, различающихся менее чем на 30° , является крайне неопределенной. Лэнди [91] показал, что для гетерогенных сополимеров бутадиена и акрилонитрила, в которых теоретически должно происходить разделение фаз, температуры стеклования каждой из фаз можно определить графически по изменению наклона термограмм ДСК при введении поправки, учитывающей отклонение от линейного хода нулевой линии. На первичной экспериментальной термограмме в этом случае имеется только один, но более широкий, чем обычно, скачок теплоемкости, указывающий на переход системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое. Некоторые из современных промышленных приборов способны автоматически записывать одновременно со стандартной термограммой производ-

ную теплоемкости по температуре. Такая усовершенствованная техника эксперимента позволяет достичь большего разрешения, чем это было возможно раньше.

Б. Зависимость характера стеклования от концентрации компонентов

Если один из компонентов в двухфазной системе присутствует в крайне малом количестве, то при недостаточной чувствительности используемого метода исследования его присутствие в виде отдельной фазы может быть не обнаружено. Это приводит к ошибочному выводу относительно совместимости компонентов смеси. Однако сопоставление температур стеклования смесей с температурами стеклования их компонентов и одновременное исследование прозрачности пленок из этих смесей дает достаточную информацию о совместимости двух полимеров. Если два компонента имеют различные показатели преломления, то прозрачность пленки является очень весомым подтверждением их предполагаемой совместимости. Как было указано в разд. I, А, содержание несовместимого полимера в смеси даже в количестве $0,01$ вес.% достаточно для того, чтобы пленка стала мутной. Определение таких небольших концентраций второй фазы невозможно методами исследования, основанными на определении температур стеклования смесей. Из методов, описанных в разд. II, наиболее чувствительны динамические (механические и диэлектрические) методы исследования. Согласно работе [90], обнаружение в смеси компонента в количестве 10 вес.% не вызывает затруднений. В ряде случаев, когда присутствие в виде отдельной фазы малосодержащегося компонента не может быть установлено при помощи ДСК, динамические механические методы исследования оказываются более информативными [92]. Лучшие результаты при определении малых количеств несовместимых компонентов достигнуты при использовании методов светорассеяния [1] и ЯМР [163], а также на основании данных по газопроницаемости смесей [18] (гл. 10).

Дополнительные трудности при идентификации компонента, содержащегося в меньшем количестве, возникают в тех случаях, когда оба компонента смеси близки к совмещению и когда соответственно наблюдается сдвиг температур стеклования и расширение температурного интервала стеклования (разд. I, Б, 1). Можно с достаточной уверенностью полагать, что в таких смесях происходит смешение макромолекул обоих компонентов в пограничной области между дисперсной фазой и матрицей (том 2, гл. 21). По-видимому, в пограничных областях смешиваются более короткие макромолекулы обоих компонентов, термодинамическая движущая сила совмещения которых является наибольшей, однако в настоящее время строго подтвердить эту гипотезу невозможно. Существует достаточно убедительное доказательство того, что раз-

меры такой пограничной области отличаются для различных пар полимеров и поэтому могут служить относительным параметром, свидетельствующим о близости полимеров к совместимости. Хелфанд [93] рассчитал изменение концентрации двух несмешивающихся полимеров в пограничной области и пришел к выводу, что на основании размеров пограничной области и распределения в ней полимеров можно получить информацию о параметре взаимодействия χ . Данные, свидетельствующие о взаимном проникновении компонентов в смесях ПВХ с ПММА и полибутилметакрилата с ПВХ, были получены Воюцким [94] при помощи световой, ультрафиолетовой и электронной микроскопии. Было высказано мнение, что более глубокое взаимное проникновение полимеров в первой смеси обусловлено их большей полярностью и, вероятно, меньшим параметром взаимодействия. В смесях полибутиадина с эластомерными сополимерами этилена, пропилена и диена граница раздела между фазами является резкой [95], а в смесях несовместимых полиэтилена и полиэтиленоксида толщина пограничного слоя составляет приблизительно 600 Å [96]. Летц [97], изучая при помощи фазово-контрастного микроскопа смеси изотактический полипропилен—полиэтилен, показал, что толщина пограничного слоя составляет 28 000 Å (2,8 мкм), а в смесях ПВХ—полиэтилен она составляет 89 600 Å (8,96 мкм). Приведенные данные указывают на то, что в двухфазных смесях полимеров, характеризующихся наличием термодинамической движущей силы для совместимости компонентов, стеклование содержащегося в меньшем количестве полимера может быть крайне слабо выражено вследствие миграции макромолекул из четко ограниченной фазы в пограничные межфазные области, состав которых изменяется в широких пределах и стеклование которых в результате этого происходит в широком диапазоне температур. Как следствие последнего, идентификация этих областей оказывается невозможной. При количественном изучении методом ДСК фазового состава гетерогенных смесей ПФО и статистических сополимеров стирола с *n*-хлорстиролом, состав которых был таков, что система находилась в области близкой к переходу от совместимости к несовместимости компонентов (разд. V, Г, 1), Фрид [15] показал, что по скачку C_p не удастся установить присутствия до 40% общего количества образца. Обусловлено ли это тем, что «отсутствующая» часть образца находится в виде больших размытых пограничных межфазных областей, или тем, что размеры дисперсной фазы слишком малы, чтобы она была обнаружена (разд. III, Г), как это предположительно имеет место в других смесях [92], или действием обоих факторов, установить в настоящее время невозможно.

В. Влияние степени кристалличности на стеклование

Еще одним препятствием для использования $T_{ст}$ как критерия совместимости полимеров является частичное подавление или полное кажущееся отсутствие стеклования в смесях, содержащих один или несколь-

ко кристаллических полимеров. Для некоторых полимеров с четко выраженными кристаллическими и аморфными областями можно обнаружить калориметрическими методами как плавление, так и стеклование. В этих случаях степень кристалличности x определяют, исходя из площади эндотермического пика плавления или из величины ΔC_p в области стеклования при помощи следующего соотношения [98]:

$$x = (\Delta Q_{пл} / \Delta H_{пл}) \approx 1 - (\Delta C_p^{набл} / \Delta C_p^a), \quad (7)$$

где $\Delta H_{пл}$ — теплота плавления полностью кристаллического полимера, $\Delta Q_{пл}$ — теплота плавления частично кристаллического полимера, $\Delta C_p^{набл}$ — наблюдаемый скачок теплоемкости полимера в области стеклования, ΔC_p^a — измерение теплоемкости при стекловании полностью аморфного образца. Примером полимера, плавление и стеклование которого происходит в достаточно близком соответствии с такой строго двухфазной моделью полимера, является изотактический полистирол [98]. Наблюдаемое соответствие указывает на то, что граница раздела между кристаллическими и аморфными областями достаточно резкая [99].

Поведение большинства других частично кристаллических полимеров, в частности ПФО, совсем иное [53, 100]. При увеличении степени кристалличности полимера происходит непропорционально большое уменьшение ΔC_p при стекловании. Это затрудняет определение $T_{ст}$, особенно калориметрическим способом. Подобным же образом может не проявляться стеклование аморфной области (областей) в смесях аморфного и кристаллического полимеров при высокой степени кристалличности смеси [53]. Для исследования таких смесей использование динамических механических методов предпочтительнее, чем использование ДСК [48].

Г. Расхождение результатов, полученных различными методами

Если смеси совместимых полимеров гомогенны на молекулярном уровне (т.е. происходит смешение сегментов макромолекул компонентов) или если все методы, которые используются для определения $T_{ст}$, чувствительны к видам молекулярной подвижности, происходящей только в доменах одинаковых размеров, то определенные значения одной или двух температур стеклования не должны зависеть от выбранного метода исследования. При некоторых условиях смешения и термической обработки получают внешне однородные смеси, которые не достигли термодинамического равновесного состояния. Вполне возможен такой случай, когда при смешении совместимых полимеров не образуется смесь, гомогенная на молекулярном уровне, а макромолекулы каждого из компонентов находятся в виде очень маленьких кластеров (т.е. система микрогетерогенна). Если для исследования таких смесей

использовать методы, чувствительные к различным видам кооперативного молекулярного движения, происходящего в разных по величине доменах, то можно прийти к различным выводам относительно совместимости полимеров или наблюдать отличающиеся зависимости $T_{ст}$ от состава. Например, если молекулярный процесс, который обуславливает скачок теплоемкости, регистрируемый методом ДСК, представляет собой более крупномасштабное движение, чем микроброуновское сегментальное движение, являющееся причиной появления пика механических потерь, то исследуемая смесь может быть принята за гомогенную на основании данных ДСК, но определена как гетерогенная на основании данных динамических механических исследований [101]. Справедливость этих соображений в настоящее время достаточно убедительно подтверждается. Ряд полученных ранее результатов будет ниже проанализирован вновь с этих позиций (разд. VI, B). Совершенно очевидно, что для однозначного суждения о гомогенности смеси может быть необходимым сравнение результатов исследования несколькими методами, а также использование дополнительной информации относительно, например, размеров доменов, полученной при помощи электронной микроскопии.

IV. ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ СМЕСЯХ ПОЛИ-2,6-ДИМЕТИЛФЕНИЛЕНОКСИДА И ПОЛИСТИРОЛА

В предыдущих разделах были рассмотрены критерии совместимости полимеров в смесях и методы определения $T_{ст}$. Из большого числа полимерных смесей, исследованных этими методами на протяжении многих лет, только несколько смесей можно считать гомогенными исходя из прозрачности пленок и существования у них всего одной $T_{ст}$, зависящей от состава смеси. Большинство из известных смесей совместимых полимеров приведены в обзорах Бона [45], Петерсена и др. [102], Краузе [3] и в гл. 2. В большинстве случаев полимеры совместимы в ограниченном интервале концентраций. Одной из наиболее изученных совместимых пар полимеров является пара поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО)—полистирол (ПС) (см. также гл. 10), ПФО и ПС совместимы в любых пропорциях, и пленки, полученные из этих смесей, прозрачны. Показатель преломления смесей увеличивается линейно с ростом содержания ПФО [19]. Кроме этого установлено, что смеси имеют только одну температуру стеклования, промежуточную между $T_{ст}$ для ПФО и ПС, и что смеси всех составов обладают хорошими механическими свойствами.

Эти смеси нашли широкое применение в промышленности (разд. VII, A). Интересный обзор по смесям ПФО и ПС сделал Хей [103]. Даже в сравнении с родственными полифениленоксидами способность

ПФО совмещаться с ПС является уникальной. Так, хотя ПФО совместим с поли-2-метил-6-фенил-1,4-фениленоксидом [28, 104] и с поли-2-метил-6-бензил-1,4-фениленоксидом [105], ни поли-2-метил-6-фенил-1,4-фениленоксид и ни поли-2,6-дифенил-1,4-фениленоксид несовместимы с ПС.

Зависимость $T_{ст}$ смесей ПФО—ПС от состава была исследована при помощи ДСК, термомеханического метода (ТМ), термооптического анализа (ТОА), а также динамических механических и диэлектрического методов. В некоторых случаях различные методы определения $T_{ст}$ привели к различным зависимостям $T_{ст}$ от состава смесей. Результаты этих исследований и сделанные на их основании выводы об уровне смешения макромолекул ПФО и ПС рассмотрены ниже.

A. Температура стеклования

1. Дифференциальная сканирующая калориметрия

В табл. 5.1 приведены значения температур стеклования ПФО и ПС, определенные методами ДСК, ДТА, ТОА, дилатометрии и адиабатической калориметрии. Эти данные показывают влияние скорости нагрева-

Таблица 5.1

Температура стеклования ПС и ПФО

$T_{ст}, ^\circ\text{C}$		Метод определения	Скорость нагрева, град/мин	Литература
ПС	ПФО			
89	—	Адиабатическая калориметрия	~0,1	98
—	207	Адиабатическая калориметрия	~0,1	106,107
100	—	Дилатометрия	~1	108
101	219	ДСК	10	38
108	225	ДСК	10	101
113	222	ТОА	10	109
—	230	ДСК	16	110
—	234	ДТА	20	110
106	220	ДСК	40	68
—	225	ДСК	40	110

ния на $T_{ст}$. В зависимости от скорости нагрева, использованного метода и предыстории образца $T_{ст}$ полистирола изменяется в пределах от 89 до 113°С, а $T_{ст}$ полифениленоксида — от 207 до 234°С. При использовании методов ДСК, ТОА, ДТА и ТМ для определения $T_{ст}$ смесей ПФО и ПС были установлены одинаковые концентрационные зависимости $T_{ст}$. Во всех случаях экспериментальная кривая зависимости $T_{ст}$ смеси от

ее состава проходила ниже прямой линии, соединяющей $T_{ст}$ индивидуальных компонентов, т.е. кривая имела вогнутую форму (рис. 5.3). При определении $T_{ст}$ по термограмме ДСК как температуры начала скачкообразного изменения C_p , средней точки ($1/2 \Delta C_p$) или конца скачкообразного изменения C_p эта кривая только смещается по температурной оси, но форма ее остается во всех случаях одинаковой [111].

Прест и Портер [38] показали, что экспериментально наблюдаемая зависимость $T_{ст}$ от состава смеси находится в хорошем соответствии с зависимостью, теоретически выведенной Келли и Бики [36] для систем полимер—растворитель. Несколько позже Фрид [15] показал, что если в уравнении Келли—Бики использовать более реальные значения коэффициентов теплового расширения ПФО и ПС, вычисленное значение параметра K оказывается равным 1,73, а не 0,68, как указано Престом и Портером. При таком значении K кривая зависимости $T_{ст}$ от состава смеси должна быть выпуклой, а не вогнутой, как это наблюдается в действительности (рис. 5.3). Оказалось, что при помощи родственных уравнений Гордона—Тейлора и Кёнига (разд. I, Б, 1), в которых тоже используется параметр K , определяемый аналогичным образом, также

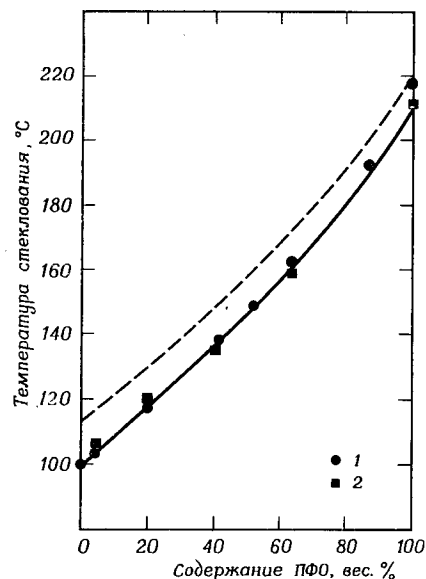


Рис. 5.3. Зависимость температуры стеклования смеси поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида и полистирола от ее состава, согласно данным ДСК (1) и термохимических (2) исследований при скорости нагревания 10 град/мин [38].

Сплошная и штриховая кривые построены при помощи уравнения Шульца и Гендрона [109], выведенного ими на основании анализа данных собственных измерений $T_{ст}$ методом ДСК (скорость нагревания 20 град/мин) и ТОО (скорость нагревания 10 град/мин) соответственно. Рисунок воспроизведен из работы [15].

невозможно описать экспериментально наблюдаемую зависимость. Это не удивительно, поскольку соображения о свободном объеме системы, используемые при выводе указанных уравнений, по-видимому, неприменимы к системе двух совместимых полимеров. Лучшее соответствие между экспериментальными и теоретическими значениями $T_{ст}$ наблюдается при использовании уравнения Гиббса—Димарцио и особенно уравнения Фокса [уравнение (2), разд. I, Б, 1].

Шульца и Гендрону [109] также удалось при помощи уравнения Фокса точно описать наблюдаемые зависимости $T_{ст}$ смеси, определенные методами ДСК и ТОО, от состава. На рис. 5.3 для сравнения с экспериментальными данными Преста и Портера, полученными методами ДСК и ТМ, приведены две теоретические кривые концентрационной зависимости $T_{ст}$, построенные при помощи уравнений Фокса, записанных Шульцем и Гендроном в форме, где $T_{ст}$ выражена в кельвинах:

$$1/T_{ст}(\text{ТОО}) = w_1/386,2 + w_2/495,2, \quad (8)$$

$$1/T_{ст}(\text{ДСК}) = w_1/372,2 + w_2/485,2. \quad (9)$$

Здесь w_1 и w_2 — весовые доли ПС и ПФО соответственно. Штриховая кривая отвечает уравнению (8), а сплошная — уравнению (9). Обе кривые являются вогнутыми, как и кривая, которую можно провести через экспериментальные значения $T_{ст}$, определенные методами ТМ и ДТА. Однако вычисленные значения $T_{ст}$ (ТОО) приблизительно на 13° выше экспериментальных. Совпадение экспериментальных значений $T_{ст}$ (ТМ и ДТА) и вычисленных по уравнению (9) следует считать очень хорошим, принимая во внимание различие в скоростях нагревания и в экспериментальной методике.

2. Динамический механический метод исследования

Релаксационные процессы в ПФО изучали при помощи методов ЭПР [112] и ЯМР [113], однако наиболее интенсивно они были исследованы динамическими механическими методами. Хотя результаты всех исследований одинаково указывают на существование четко выраженного α -релаксационного перехода, связанного с развитием теплового кооперативного движения в цепях выше $T_{ст}$, равной приблизительно 480 К [114], существуют несколько противоречивые данные о числе (от одного до четырех) и температурах переходов и отнесении их к различным видам молекулярного движения. Известны факты, позволяющие считать, что некоторые вторичные переходы чрезвычайно чувствительны к наличию в полимере таких остаточных примесей, как дифенохинон или медные соли [115], а также воды [115—117]. Это позволяет считать причиной некоторых расхождений различие условий полимеризации и очистки исследуемых образцов, их разную термическую

предысторию и методику сушки. Влияние на релаксационные переходы условий приготовления образцов и их сушки исследовали Айзенберг и Кейрол [117]. Наблюдаемые различия в спектре механических потерь чистого ПФО затрудняют однозначную интерпретацию результатов исследования динамических механических свойств смесей ПФО—ПС. Ниже кратко рассмотрены результаты исследований ряда авторов.

Столтинг и др. [101] изучали смеси ПФО и ПС методом ДСК, а также динамические механические свойства их пленок, полученных совместным прессованием смеси порошков двух полимеров (механические свойства определяли на реовиброне). Результаты исследований этих авторов ПФО совпадают с результатами исследования Хейбера [116], который обнаружил небольшой низкотемпературный γ -пик потерь (-115°C) и широкий размытый пик около 5°C наряду с главным α -пиком выше 200°C , соответствующим стеклованию. Существовавшее ранее объяснение γ -пика наличием в полимере воды было поставлено под сомнение, поскольку Столтинг и сотрудники показали, что этот пик остается после отжига и прессования пленок ПФО при повышенных температурах в вакууме. β -Пик, который, согласно данным Петриса и др. [114], должен был находиться в области 40°C при частоте 110 Гц, обнаружен не был. Существование β -пика связывали с развитием заторможенных крутильных колебаний фениленовых звеньев в полимерной цепи вокруг связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [114—117]. Для чистого ПС Столтинг обнаружил наличие трех пиков, обозначенных как α -пик (106°C), β -пик (52°C) и γ -пик (-140°C).

Столтинг и сотрудники изучили также динамические механические свойства смесей ПФО—ПС трех составов: содержащих 25, 50 и 75 вес.% ПФО. Исследования проводили на пленках, полученных прессованием при температурах $290\text{--}330^\circ\text{C}$ в течение 2—10 мин. После прессования пленки медленно охлаждали и затем отжигали при 180°C в течение 0—12 ч. На кривой температурной зависимости модуля потерь при растяжении E'' при частоте 110 Гц находится небольшой γ -пик, расположенный между соответствующими γ -пиками индивидуальных ПС (-140°C) и ПФО (-104°C). Было также обнаружено, что α -релаксационный переход в смесях происходит при температурах, промежуточных между температурами соответствующих переходов в исходных ПФО (224°C) и ПС (114°C), и что α -пик является очень широким с отчетливо выраженным плечом вследствие, по-видимому, наложения двух пиков. Этот последний факт был объяснен тем, что смеси ПФО—ПС не являются однофазными, однородными на молекулярном уровне системами и что в них существуют две фазы, одна из которых обогащена ПС, а другая ПФО.

Графически зависимости между весовым содержанием ПФО и температурами, соответствующими максимумам этих двух наложившихся друг на друга пиков, представлены на рис. 5.4. Зависимость температуры максимума низкотемпературного пика (относящегося к фазе обогащенной ПС) выражается такой же вогнутой кривой (кривая 1), как

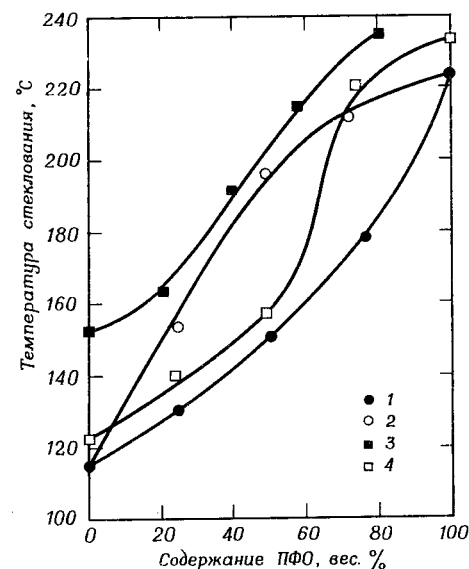


Рис. 5.4. Зависимость температуры стеклования смесей поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида и полистирола, определенной динамическим механическим и диэлектрическим методами, от состава смесей [15].

1 — температура максимума низкотемпературного плеча у α -релаксационного пика механических потерь [101]; 2 — температура максимума высокотемпературного плеча у того же пика [101]; 3 — температура максимума тангенса механических потерь [119]; 4 — температура максимума диэлектрических потерь [122].

и рассмотренные выше концентрационные зависимости (разд. IV, А, 1) температур стеклования смесей ПФО—ПС, определенных методами ДСК, ДТА, ТОА и ТМ. Напротив, кривая зависимости температуры высокотемпературного максимума от состава смеси является выпуклой (кривая 2). Согласно результатам исследования тех же самых смесей при помощи ДСК, все их следует считать гомогенными, поскольку они характеризуются наличием только одного скачка теплоемкости. Столтинг с соавторами вычислили состав указанных выше фаз, обогащенных ПС и ПФО, исходя из значений температур максимумов и используя уравнение

$$T_{\text{ст}} = (1 - w_2) T_{\text{ст}1} + w_2 T_{\text{ст}2}, \quad (10)$$

представляющее собой уравнение прямой линии, которая связывает температуры стеклования ПС ($T_{\text{ст}1}$) и ПФО ($T_{\text{ст}2}$). Кажущиеся составы смесей, вычисленные по уравнению (10) с использованием значений $T_{\text{ст}}$, определенных методом ДСК, оказались в грубом приближении сравнимыми с составами обогащенной ПС фазы, вычисленными на основании данных динамических механических исследований. Это заставило

предположить, что методом ДСК регистрируется только процесс стеклования в фазе, обогащенной ПС. Как было указано выше, обе зависимости $T_{ст}$ (определенных из ДСК-термограмм и спектров механических потерь) от состава выражаются подобными вогнутыми кривыми.

Основываясь на этих результатах, Шульц и Бич [119], а затем Ийе [16] провели исследование (также на ривиброне) динамических механических свойств смесей ПФО—ПС, которые были получены по методике, отличной от методики Столтинга и др. Шульц и Бич получали смеси совместным осаждением полимеров из 10%-ного раствора в толуоле большим избытком метанола (в соотношении 20:1). Из высушенных в вакууме при 80°C в течение 16 ч порошкообразных смесей затем прессовали пленки при температуре от 180°C (для чистого ПС) до 270°C (для чистого ПФО). Ийе изучал смеси, полученные совместной экструзией компонентов. Сначала совместной экструзией гранул ПС и порошкообразного ПФО была получена промежуточная смесь состава 50:50. Затем для приготовления окончательных смесей, содержащих 10, 30, 50, 70 и 90 вес.% ПФО, указанную выше промежуточную смесь экструдировали вместе с соответствующими количествами ПС или ПФО. И наконец, из этих смесей прессовали пленки при тех же температурах, как Шульц и Бич.

Согласно данным динамических механических исследований Шульца и Бича, каждая из смесей, содержащих 20, 40, 60 и 80 вес.% ПФО, характеризовалась в отличие от данных Столтинга и др. [101] наличием только одного скачкообразного уменьшения динамического модуля упругости E' и только одного четкого пика без всякого плеча на температурной зависимости тангенса механических потерь. Зависимость температур максимума тангенса механических потерь для смесей от их состава является, как видно из рис. 5.4 (кривая 3), гладкой и почти линейной.

Ийе, проводивший исследования, как и другие авторы, при частоте 110 Гц, обнаружил размытое плечо у пика потерь, соответствующего β -релаксационному переходу в ПС. Этот пик отчетливо проявлялся в смесях с высоким содержанием ПС (90—70 вес.%). В смесях, содержащих 50, 70 и 90 вес.% ПФО, происходило подавление широкого β -пика, наблюдаемого в чистом ПФО, и появлялся новый пик с центром около 80—90°C. Причина появления этого маленького пика не установлена. Было предположено, что он соответствует плечу в чистом ПС и проявляется в смесях вследствие присутствия в них небольших количеств недостаточно хорошо перемешанного ПС.

Веллингхофф и Баер [81] исследовали динамические механические свойства смесей ПФО и изотактического полистирола (изо-ПС) при помощи крутильного маятника при частоте 1 Гц. Термические и динамические свойства аморфизованного быстрым охлаждением изо-ПС очень близки к свойствам атактического ПС [53, 98]. Как и Ийе, эти авторы обнаружили подавление широкого β -пика ПФО в смеси, содержащей 15 вес.% ПС. Они отметили, что подобное подавление β -релаксационно-

го процесса происходит в поликарбонате на основе бисфенола А и в ПВХ при таком же содержании в них антипластификаторов [120]. Анализ ИК-спектров смесей ПФО—ПС, полученных на фурье-спектрометре, дополнительно подтверждает смешение ПФО с изо-ПС или с атактическим ПС на сегментальном уровне. При добавлении к ПФО таких растворителей, как этилбензол, в ИК-спектрах наблюдается увеличение интенсивности и сдвиг по частоте в сторону больших волновых чисел полос поглощения внеплоскостных деформационных колебаний С—Н-связей. Аналогичное и даже большее увеличение интенсивности поглощения происходит в спектрах смеси ПФО—изо-ПС.

Наличие одного четко выраженного пика механических потерь на температурной зависимости $\tan \delta$, установленное Шульцем и Бичем, подавление β -пика, обнаруженное Ийе, а также Веллингхоффом и Баером, частотный сдвиг полосы поглощения деформационных колебаний С—Н-связей—все эти факты убедительно свидетельствуют о смешении ПФО и ПС на уровне, близком к сегментальному. Этот вывод позволяет по-новому взглянуть на данные динамических механических исследований Столтинга и сотрудников. Заключение о возможной термодинамической совместимости ПФО и ПС (окончательный вывод о совместимости этой пары полимеров может быть сделан только на основании результатов измерения теплоты их смешения $\Delta H_{см}$) совсем не означает, что кинетика смешения не должна учитываться при анализе фазового состояния реальной смеси. Ясно, что взаимная диффузия больших полимерных молекул при температурах, незначительно превышающих температуру плавления одного из компонентов, как это имеет место при взаимном сплавлении порошкообразной смеси ПФО и ПС, является чрезвычайно медленным процессом. Бон [45] приводил данные, указывающие на то, что значения коэффициентов диффузии макромолекул в полимерном расплаве составляют, вероятно, 10^{-12} — 10^{-13} см²/с. Эти величины на три-четыре порядка меньше значений коэффициентов диффузии высоковязких пластификаторов в ПВХ. Таким образом, наличие доменов различного состава в смесях ПФО—ПС, исследованных Столтингом, можно объяснить тем, что эти смеси являлись термодинамически неравновесными вследствие кинетических факторов, препятствующих смешению. Ни метод ДСК, ни диэлектрический метод, как показано в разд. IV, А, 3, не позволяют установить наличия доменов различного состава в таких смесях, если их температуры стеклования близки или если размеры доменов меньше критических (разд. VI, А). Способы смешения, использованные Шульцем и Бичем, а также Ийе, оказались более удачными для достижения равновесного состояния в смесях: в первом случае благодаря значительному уменьшению вязкости системы при совместном осаждении полимеров из разбавленных растворов, а во втором случае благодаря более хорошему механическому смешению и большей продолжительности смешения.

3. Диэлектрический метод исследования

Диэлектрические свойства чистого ПФО исследовали Караш и др. [121]. Как спектр динамических механических потерь, так и спектр диэлектрических потерь характеризуются наличием α -пика, отнесенного к стеклованию полимера, и низкотемпературного γ -пика, предположительно связываемого с развитием вибрационных и либрационных видов движения полярных групп. При одинаковых частотах температуры максимумов α - и γ -пиков диэлектрических потерь сопоставимы с температурами аналогичных максимумов в спектре механических потерь. ПФО—слабополярный полимер, дипольный момент его повторяющегося звена равен сумме проекций дипольных моментов двух *о*-метилфенильных групп на ось макромолекулы. По этой причине интенсивность обоих (α и γ) пиков диэлектрических потерь невелика, и в противоположность пикам механических потерь интенсивность этих пиков приблизительно одинакова. Рид [118] показал, что диэлектрические свойства ПФО в значительной степени зависят от присутствия в нем ионных примесей—аминов, находящихся в свободном состоянии или включенных в цепь. Наличие этих примесей в полимере обусловлено использованием аминных катализаторов в процессе синтеза ПФО. Энергия активации α -релаксационного процесса оказалась равной 150 ккал/моль, а γ -релаксационного процесса 8,7 ккал/моль.

Диэлектрические свойства смесей ПФО—ПС описаны Макнайтом и др. [122]. Исследованные образцы были получены прессованием пленок из смеси порошкообразных ПФО и ПС, как и при динамических исследованиях [101], и затем аналогичным образом термически обработаны. В отличие от спектров динамических механических потерь в спектрах диэлектрических потерь присутствовал только один α -релаксационный пик без какого-либо плеча, указывающего на существование фазы, обогащенной ПФО или ПС. Графически зависимость между температурами максимума α -пика диэлектрических потерь смесей ПФО—ПС и весовым содержанием в них ПФО представлена на рис. 5.4 (кривая 4). При содержании ПФО более 50 вес.% наблюдается заметное увеличение $T_{\text{ст}}$, что приводит к форме кривой зависимости между $T_{\text{ст}}$ и составом близкой к S-образной. Шульц и Бич [119] при изучении смесей ПФО со статистическими сополимерами стирола и *n*-хлорстирола (разд. V), имеющими составы, близкие к предельным в отношении совместимости с ПФО, обнаружили аналогичную S-образную концентрационную зависимость $T_{\text{ст}}$ смесей, определенных при помощи ТОА. Это соответствие интересно, потому что в смесях ПФО—сополимер, находящихся в состоянии, близком к термодинамической несовместимости компонентов, можно ожидать существования таких же различных по составу доменов, как и в смесях термодинамически совместимых, но недостаточно тщательно перемешанных.

4. Сопоставление результатов, полученных различными методами

Выше было показано (разд. IV, А, 1), что, согласно данным ДСК и других сканирующих методов исследования—ДТА, ТОА и ТМ,—кривая зависимости температура стеклования—состав смеси ПФО—ПС имеет вогнутую форму и может быть достаточно хорошо аналитически описана при помощи простого уравнения Фокса. Различие между результатами динамических механических исследований Столтинга с соавторами и результатами Шульца и Бича, Ийе, а также Веллингера и Баера может быть следствием недостаточно полного смешения полимеров в смесях, исследованных первыми авторами. Интересным фактом, обнаруженным Столтингом, является то, что смеси ПФО—ПС, приготовленные одинаковым способом и одинаково термически обработанные, представляют собой, по данным ДСК и диэлектрических исследований, гомогенные системы [122], а по данным динамических механических исследований, состоят из двух фаз, содержащих различные количества ПФО и ПС. Кроме этого, значения $T_{\text{ст}}$ смесей, определенных названными тремя методами, отличаются друг от друга. Это заставляет предположить, что чувствительность различных методов определения $T_{\text{ст}}$ к размерам доменов в значительной степени различается и что динамический механический метод, по-видимому, наиболее чувствителен к видам молекулярного движения, имеющим место в доменах малых размеров. Дополнительные данные, свидетельствующие о чувствительности различных методов определения $T_{\text{ст}}$ к размерам «образцов», и ряд соображений по этому поводу приведен в разд. VI, В.

Б. Температура плавления смесей

1. Морфология кристаллического изотактического полистирола

а. Малоугловые рентгенографические исследования

Морфологию кристаллического изотактического полистирола (изо-ПС) исследовали различными методами: методом светорассеяния, рентгенографически, при помощи световой и электронной микроскопии. Результаты этих исследований позволили сделать вывод, что обычно при кристаллизации ПС образуются многослойные ламели из сложенных цепей, взаимное расположение в пространстве которых приводит к возникновению сферолитных надструктур. В этом разделе основное внимание уделено рассмотрению результатов исследования рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами. Как известно, интерпретация малоугловых рентгенограмм основана на использовании моделей

структуры полимера, точно учитывающих структурные элементы, из которых организована надструктура полимера. Для описания структуры ламелярных частично кристаллических полимеров обычно используют модель Цванкина и Бучаяна [123, 164], модель Кортлеве [124] и модель Хоземана [125]. Во всех трех моделях предполагается, что полимеры состоят из параллельно расположенных чередующихся слоев кристаллических и аморфных областей. Поскольку этот раздел не является обзором по использованию малоуглового рентгенографического метода для исследования полимеров, подробно указанные модели здесь не рассматриваются. Отметим только, что модель Хоземана более полно соответствует наблюдаемым малоугловым рентгенограммам и что только она приводит к значениям степени кристалличности, совпадающим со значениями, определенными ДТА [56, 126]. Основными параметрами в модели Хоземана являются средняя толщина аморфных слоев \bar{X}_a , средняя толщина кристаллических ламелей \bar{X}_c , общая доля протяженности кристаллических областей (линейная степень кристалличности) ϕ_c и параметр структурной упорядоченности N . Параметр N обозначает число ламелей, расположенных параллельно друг другу. Однако в фибриллах изо-ПС очень вероятно наличие ответвлений, которые уменьшают порядок в стопе параллельно наложенных ламелей, не снижая общего их числа в этой стопе [126]. В табл. 5.2 приведены значения

Таблица 5.2

Структурные параметры, рассчитанные из малоугловых рентгенограмм с привлечением модели Хоземана, для смесей изо-ПС, закристаллизованных при различных температурах

Температура кристаллизации, °С	Температура плавления ^a , °С	ϕ_c	\bar{X}_c , Å	\bar{X}_a , Å	N
170	220	0,32	45	95	2
200	223	0,30	48	112	2,2
210	229	0,30	52	120	2,4

^a По данным ДСК.

указанных параметров для образцов изо-ПС, закристаллизованных при трех различных температурах. Подобный характер изменения этих параметров присущ и другим частично кристаллическим полимерам. При увеличении температуры кристаллизации увеличиваются температура плавления и толщина ламелей. Параметр N также несколько возрастает при увеличении температуры кристаллизации, по-видимому вследствие увеличения порядка во взаимном расположении ламелей в стопе. Следует также отметить, что ϕ_c остается практически постоянной при всех трех температурах кристаллизации.

6. Температура плавления

Плавление изо-ПС было объектом изучения в многочисленных исследованиях. Методом адиабатической калориметрии была определена равновесная $T_{пл}$, равная 240°С [98]. Для ДСК-термограмм типично наличие нескольких пиков плавления, величина и температура которых зависят от условий кристаллизации [127]. Так, при кристаллизации образцов изо-ПС при температурах 180°С и ниже и нагревании их со скоростью 10 град/мин наблюдаются три эндотермических пика плавления [53]. Температура начала плавления линейно увеличивается с ростом температуры кристаллизации ($T_{крис}$) и лежит на 4—5°С выше $T_{крис}$. Температура, при которой заканчивается процесс плавления, практически не зависит от $T_{крис}$. При $T_{крис}$ выше 180°С видны всего два пика плавления, а при $T_{крис}$, превышающей 200°С,—только один пик. Сказанное иллюстрируют рис. 5.5 и 5.6. В принципе возможны два объяснения этого явления. Одно из них предполагает, что наличие нескольких пиков плавления отражает существование различных кристаллических структур. Второе исходит из того, что наличие нескольких пиков является следствием процессов реорганизации структуры полимера при нагревании, представляющих собой плавление и рекристаллизацию или просто процесс утолщения ламелей. Результаты малоуглового рент-

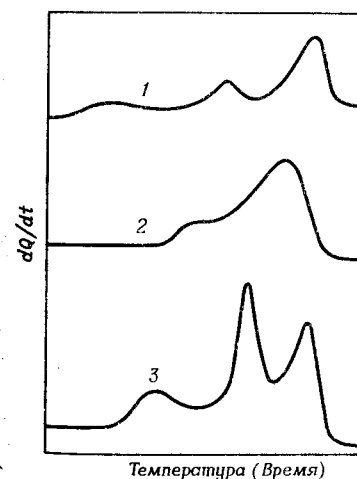


Рис. 5.5. ДСК-термограммы изотактического полистирола, отожженного в течение 24 ч при различной температуре [53].

Температура отжига, °С: 1) 150; 2) 190; 3) 170.

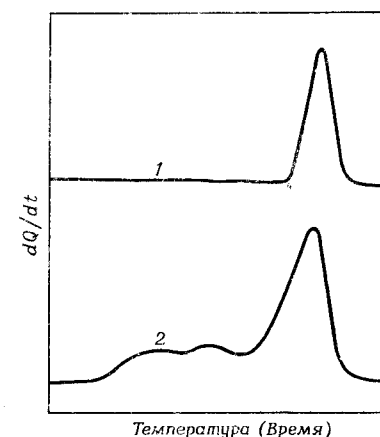


Рис. 5.6. ДСК-термограммы изотактического полистирола, отожженного в течение 24 ч при различной температуре [53].

Температура отжига, °С: 1) 210; 2) 180.

генографического исследования, рассмотренные в предыдущем разделе, соответствуют предположению о перестройке структуры изо-ПС, так как при увеличении $T_{\text{крист}}$ происходит утолщение ламелей.

в. Влияние присутствия растворителя на термическую кристаллизацию

Кристаллизация изо-ПС, вызванная добавлением растворителя, обусловлена, по-видимому, уменьшением $T_{\text{крист}}$ и $T_{\text{пл}}$ полимера, приводящего к возможности образования и роста кристаллических зародышей. При введении в полимер ацетона или метилэтилкетона (МЭК) было установлено [53], что оба растворителя не оказывают заметного влияния ни на конечную его структуру, ни на кинетику кристаллизации. В связи с этим добавление растворителя к изо-ПС можно рассматривать просто как средство для понижения его $T_{\text{крист}}$. Влияние растворителей на кристаллизацию ПФО значительно более сложно.

2. Морфология кристаллического ПФО

а. Результаты малоуглового рентгенографического исследования

Блочный ПФО не может быть закристаллизован из расплава, но очень легко кристаллизуется в присутствии растворителей. Хорикири и Кодера [129] сообщили, что в тонких пленках ПФО в парах α -пинена и тетралина растут сферолиты. Эти авторы также отметили, что сферолиты не образуются при кристаллизации пленки в парах тетралина выше 50°C . В этой работе была установлена зависимость морфологии и кристаллической структуры ПФО от природы растворителя и условий кристаллизации. Результаты малоуглового рентгенографического исследования пленок ПФО, закристаллизованных в парах МЭК при температуре 75°C , являются предметом рассмотрения в этом разделе. Эти результаты будут далее также сопоставлены с результатами аналогичных исследований смесей. При указанном способе кристаллизации пленки после сушки не имеют микротрещин. При кристаллизации пленок ПФО в парах ацетона наблюдается противоположная картина [53]. На рис. 5.7 представлены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для кристаллического ПФО [55]. Из рис. 5.7 видно, что кривая интенсивности рассеяния, исправленная с учетом фактора Лоренца (кривая 3), имеет два максимума. Наиболее значительный из них расположен при меньших углах, соответствующих межплоскостному расстоянию 160 \AA , которое далее рассматривается как большой период. Второй максимум является предположительно максимумом второго порядка большого периода, хотя он расположен при угле, меньшем удвоенного значения угла максимума большого периода. Общая форма исправленной кривой малоуглового рассеяния очень близка к форме соответствующих кривых многих других частично кристаллических полимеров с хорошо упорядоченными надструктурами.

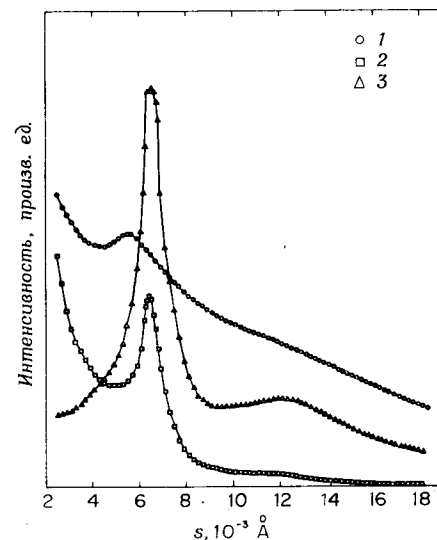


Рис. 5.7. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами для ПФО, закристаллизованного в парах метилэтилкетона [55].

1 — экспериментальная кривая; 2 — кривая после введения поправки на ширину щели; 3 — кривая после учета фактора Лоренца ($1-s^2$).

При интерпретации данных малоуглового рентгенографического исследования ПФО была использована двумерная модель паракристаллического состояния полимера, как и при исследовании изо-ПС. Было установлено, что толщина ламелей равна 38 \AA , а толщина аморфного слоя — 114 \AA .

б. Рентгенографические исследования под большими углами

На рис. 5.8 представлена зависимость интенсивности от угла рассеяния рентгеновских лучей для кристаллического ПФО. Кристаллические

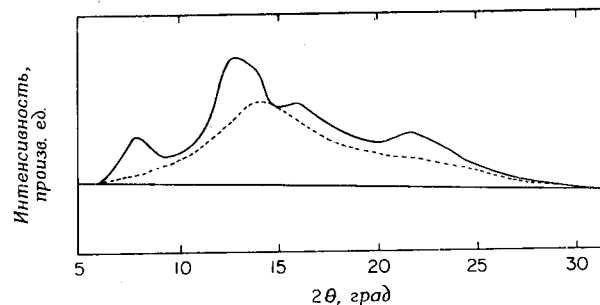


Рис. 5.8. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под большими углами для ПФО, закристаллизованного в парах метилэтилкетона [55].

дифракционные максимумы на этом рисунке являются широкими и трудно разделимыми. Приведенная дифрактограмма подобна дифрактограмме, полученной Баррель-Риенда и Фату [130]. По-видимому, удаление молекул растворителя приводит к возникновению дефектов в кристаллической решетке и, как следствие, к очень несовершенной кристаллической решетке.

в. Температура плавления

Установлено [106], что отношение $T_{ст}/T_{пл}$ для ПФО равно приблизительно 0,9 и что соответственно оно значительно больше «нормальных» значений этого отношения для других полимеров, равных 0,5—0,67. На рис. 5.9 приведена ДСК-термограмма образца кристаллического ПФО, описанного в разд. IV, Б, 2, а и IV, Б, 2, б. Эндотермический пик плавления достаточно широк, он простирается в интервале температур 490—530 К и имеет максимум при 513 К. Равновесную $T_{пл}$ считают равной 533 К [106]. Плавление ПФО в широком температурном интервале находится в соответствии с его размытой кристаллической дифрактограммой, приведенной выше. По-видимому, кристаллы ПФО являются очень маленькими и дефектными, а распределение их по размерам широким. Большое значение отношения $T_{ст}/T_{пл}$ может быть следствием очень малой толщины ламелей, характерной для ПФО, согласно данным малоугловых рентгенографических исследований. Причина такой необычно малой толщины ламелей неизвестна.

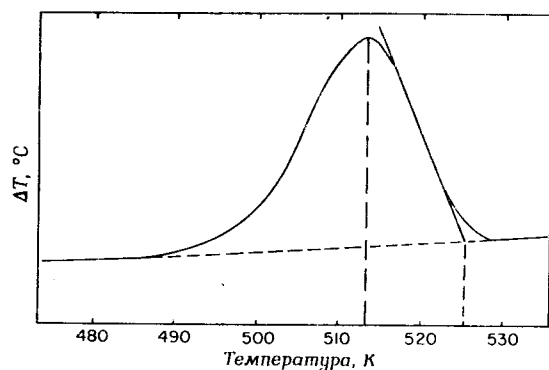


Рис. 5.9. ДСК-термограмма ПФО, закристаллизованного в парах метилэтилкетона [55].

3. Морфология смесей аморфного ПФО и кристаллического изотактического ПС

а. Данные рентгенографического исследования под малыми углами

Поскольку изо-ПС способен кристаллизоваться из расплава, а ПФО нет, можно приготавливать смеси изо-ПС и ПФО, которые содержат кристаллическую фазу изо-ПС и аморфную фазу ПФО и изо-ПС. В табл. 5.3 суммированы результаты малоуглового рентгенографического

Таблица 5.3

Структурные параметры, рассчитанные из малоугловых рентгенограмм с привлечением модели Хоземана, для смесей изо-ПС—ПФО, закристаллизованных при 170°C

Состав смеси изо-ПС — ПФО (вес. %)	Температура плавления ^а , °C	ϕ_c	$\bar{X}_n, \text{\AA}$	$\bar{X}_w, \text{\AA}$	N
100 : 0	220	0,32	45	95	22
90 : 10	216	0,31	41	89	1,7
80 : 20	212	0,20	28	112	1,4
70 : 30	209	0,18	21	124	1,2

^а По данным ДСК.

го исследования смесей, которые кристаллизовали при температуре 170°C в течение 24 ч. Из данных таблицы видно, что толщина ламелей уменьшается с увеличением содержания ПФО, а толщина аморфного слоя становится больше. Параметр структурной упорядоченности N также уменьшается при увеличении содержания ПФО. По-видимому, смешанная аморфная фаза находится между ламелями, образующими сферолиты. К аналогичному выводу пришли Бергманс и Оверберг [131] на основании данных о скорости роста сферолитов в этих смесях.

б. Данные рентгенографического исследования под большими углами

На рис. 5.10 представлена дифрактограмма при больших углах рассеяния для смесей ПФО—изо-ПС, закристаллизованных из расплава при 170°C в течение 24 ч [56]. Из рисунка видно, что интенсивность кристаллических дифракционных пиков уменьшается при увеличении в смеси содержания ПФО и при соотношении изо-ПС : ПФО = 65 : 35 их практически невозможно выделить. Для расчета весовой степени кри-

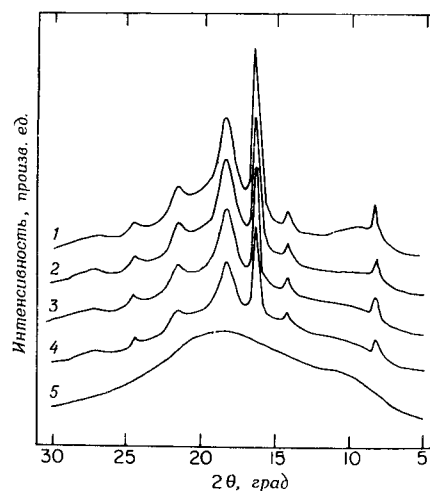


Рис. 5.10. Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под большими углами для смесей изо-ПС — ПФО, закристаллизованных из расплава при 170°C в течение 24 ч [55].

Состав смесей ПС — ПФО: 1) 100:0; 2) 90:10; 3) 80:20; 4) 70:30; 5) 65:35.

сталичности смесей можно использовать следующее соотношение:

$$X_c = \frac{\text{Общая площадь пиков} - \text{Площадь аморфного гало}}{\text{Общая площадь пиков}} \quad (11)$$

Полученные при помощи этого уравнения значения X_c сопоставлены в табл. 5.4 с линейной степенью кристалличности, рассчитанной из данных малоуглового рентгенографического исследования. Совпадение

Таблица 5.4

Значения весовой X_c и линейной ϕ_c степеней кристалличности, рассчитанных из рентгенограмм под большими и малыми углами

Состав смеси изо-ПС — ПФО (вес.%)	ϕ_c	X_c
100:0	0,32	0,32
90:10	0,31	0,29
80:20	0,20	0,23
70:30	0,18	0,19

значений этих параметров очень хорошее, что указывает на физическую обоснованность модели структуры полимера, используемой при анализе данных малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Следует также заметить, что кристаллизация изо-ПС из расплава не происходит при любых условиях, если содержание изо-ПС меньше 60 вес.%. Для выяснения зависимости размеров кристаллитов от состава смеси было рассмотрено расширение кристаллических дифракционных пиков 110, 300, 220 и 211 у изо-ПС. Пики 211 и 300 анализировали, исходя из уравнения Шеррера [132]

$$I_{hkl}(\text{\AA}) = K(\lambda/\beta) \cos \theta_0, \quad (12)$$

где K — константа пропорциональности (в данном исследовании $K = 1$), $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ для CuK_α -излучения, β — интегральная ширина дифракционного пика, θ_0 — угол рассеяния, соответствующий максимуму пика. Соотношение Шеррера позволяет определить средний диаметр кристаллитов в направлении, перпендикулярном плоскости дифракции. При анализе пиков 110 и 220 использовали метод Хоземана [133] для того, чтобы попытаться разделить расширение, обусловленное малыми размерами кристаллитов, и расширение, вызванное наличием паракристаллических дефектов. В этом случае

$$\beta_0^2 = \beta_c^2 + \beta_{II}^2 = (1/I_{hkl}^2) + [(\pi g_{II})^4 / d_{hkl}^2] m^4, \quad (13)$$

где β_0 — наблюдаемое расширение линии, β_c — расширение, связанное с размером кристаллита, β_{II} — расширение, обусловленное существованием паракристаллических нарушений второго рода, g_{II} — паракристаллический параметр, d — межплоскостное расстояние (А), m — порядок отражения.

В табл. 5.5 суммированы результаты этих вычислений. Из них следует, что на указанные размеры кристаллитов изо-ПС не оказывает

Таблица 5.5

Размеры кристаллитов и параметры паракристалличности смесей изо-ПС — ПФО, закристаллизованных из расплава

Состав смеси изо-ПС — ПФО (вес.%)	$I_{110}^a, \text{\AA}$	$g_{II}^a, \text{\AA}$	$I_{300}^b, \text{\AA}$	$I_{211}^b, \text{\AA}$
100:0	542 ± 54	$3,2 \pm 0,1$	300 ± 30	84 ± 8
90:10	408 ± 34	$3,3 \pm 0,1$	298 ± 30	78 ± 8
80:20	447 ± 41	$2,9 \pm 0,1$	314 ± 30	82 ± 8
70:30	542 ± 66	$2,9 \pm 0,1$	349 ± 35	82 ± 8

^a Рассчитано по методу Хоземана, уравнение (13).

^b Рассчитано по методу Шеррера, уравнение (12).

влияние то, что его кристаллизация происходит в смесях, в противоположность наблюдаемому значительному уменьшению толщины ламелей при увеличении содержания в смеси ПФО.

6. Понижение температуры плавления

Естественным выводом из результатов рентгенографических исследований под малыми и большими углами кристаллической фазы изопо-ПС в смесях изопо-ПС—ПФО является то, что увеличение содержания в них ПФО оказывает такое же влияние на кристаллизацию изопо-ПС, как снижение температуры кристаллизации при кристаллизации чистого изопо-ПС. Присутствие ПФО, как это видно из T_{ct} смесей, увеличивает вязкость аморфной фазы, и поэтому достижение вязкости, скорости роста сферолитов и толщины ламелей таких же, как при кристаллизации чистого изопо-ПС, при кристаллизации изопо-ПС в смесях возможно только при более высоких температурах. Соответственно понижение температуры плавления изопо-ПС имеет кинетическую природу и обусловлено уменьшением толщины ламелей. Равновесная (термодинамическая) температура плавления $T_{пл}^0$ изопо-ПС в смесях должна быть равна $T_{пл}^0$ для чистого изопо-ПС, т.е. равняться 240°C . К аналогичному выводу пришли также Бергманс и Оверберг [131]. На основании изложенного в разд. 1, Б.2 и уравнения (5) приведенные соображения означают, что параметр взаимодействия между изопо-ПС и ПФО близок к нулю. Непосредственное подтверждение этого предположения следует опять ожидать от измерения энтальпии смешения в рассматриваемых смесях.

4. Морфология смесей кристаллических ПФО и изопо-ПС

Как уже было сказано, две кристаллические фазы и смешанную аморфную фазу можно получить при соответствующей термической обработке смесей изопо-ПС—ПФО в присутствии растворителя. Для такой системы может быть построена псевдофазовая диаграмма, как это показано на рис. 5.11. Ниже кривой T_{ct} смесей, содержащих 20—50 вес. % ПФО, сосуществуют две кристаллические фазы и одна стеклообразная аморфная смешанная фаза. При содержании ПФО меньше 20 вес. % существуют только кристаллическая фаза изопо-ПС и смешанная аморфная фаза. При содержании в смеси ПФО более 50 вес. % ПФО существует только кристаллическая фаза ПФО и аморфная смешанная фаза. Выше кривой T_{ct} смешанная аморфная фаза находится в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии, а выше кривых температур плавления существует только одна вязкотекучая смешанная фаза. Понижение температуры плавления ПФО, наблюдаемое на рис. 5.9, обусловлено, по-видимому, теми же кинетическими факторами, что и понижение температуры плавления изопо-ПС, проанализированное выше. Для окончательного подтверждения этого предположения необходимо проведение дополнительных экспериментальных работ.

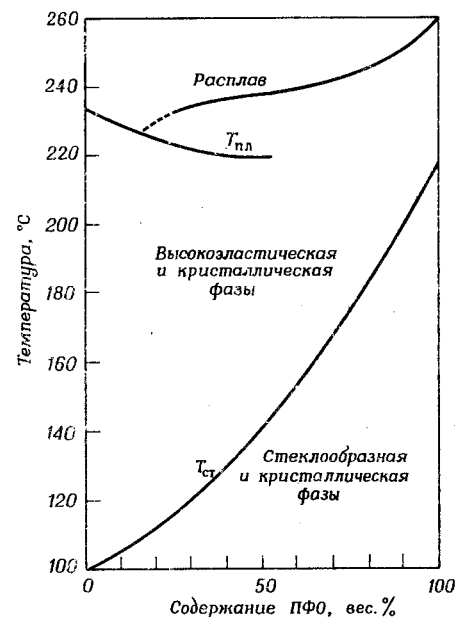


Рис. 5.11. Фазовая диаграмма для кристаллизующихся смесей ПФО и изотактического ПС [53].

V. ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ СМЕСЯХ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА И ПОЛИХЛОРСТИРОЛА

A. Сополимеры стирола и *n*-хлорстирола, совместимые и несовместимые с ПФО

В предыдущем разделе совместимость ПФО и ПС была подтверждена данными ДСК, а также динамических механических и диэлектрических исследований. Хотя ПФО совместим с ПС, он несовместим с хлорзамещенными полистиролами — с поли-*n*-хлорстиролом (ПлХС) [15, 70, 119, 134] и поли-*o*-хлорстиролом (ПоХС) [15]. Пленки, полученные из смесей ПФО с ПлХС или ПоХС, мутные и имеют, согласно данным ДСК, ТОА, динамических механических и диэлектрических исследований, две T_{ct} , совпадающие с T_{ct} индивидуальных компонентов. Электронно-микроскопические исследования поверхностей разрушения пленок из смесей ПФО—ПлХС показало, что в этих смесях происходит макрофазовое разделение с образованием доменов фаз размером порядка 2 мкм [70]. Как и в случае смешения других несовместимых пар

полимеров экспериментально определенные плотности смесей ПФО—ПиХС и ПФО—ПоХС оказались равными плотностям, рассчитанным на основе правила аддитивности с учетом объемной доли каждого компонента смеси (разд. V, Г, 2). Это означает, что при смешении указанных полимеров не происходило изменения объема системы [15].

В цитированных выше работах было также показано, что совместимость ПФО со статистическими сополимерами стирола и *n*-хлорстирола (*n*ХС) зависит от состава последнего. Шульц и Бич [119] обнаружили, что сополимеры, содержащие не более 65,3 мол.% *n*ХС-звеньев, совместимы с ПФО, а содержащие 68 мол.% *n*СХ-звеньев и более — несовместимы. В смесях ПФО с сополимерами промежуточного состава (содержащими от 65,3 до 68 мол.% *n*ХС-звеньев) происходит переход от совместимости к несовместимости компонентов. Согласно более поздним исследованиям Фрида [15], такой переход наблюдается в более узком интервале содержания *n*ХС — от 67,1 до 67,8 мол.% (разд. V, Г, 1).

Б. Температура стеклования

1. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии

Совместимость ПФО сополимеров *n*-хлорстирола различного состава изучали методом ДСК Шульц и Бич [119], Ткачик [70] и Фрид [15]. Ткачик показал, что смеси сополимеров, содержащих 47 и 60 мол.% *n*ХС-звеньев, с 25, 50 и 75 вес.% ПФО имеют только одну $T_{ст}$, зависящую от состава смеси. Напротив, смеси ПФО с сополимерами, содержащими 68 мол.% *n*ХС-звеньев, имеют две $T_{ст}$, соответствующие в принципе температурам стеклования индивидуальных компонентов. Однако при этом наблюдается некоторое увеличение более низкой $T_{ст}$ и уменьшение более высокой $T_{ст}$.

В подробных исследованиях Шульца и Бича, в которых изучены смеси с более широким интервалом изменения содержания ПФО и использованы сополимеры более разнообразного состава, установлено, что все смеси ПФО — сополимер имеют одну $T_{ст}$, зависящую от состава смеси, если сополимер содержит $\leq 65,3$ мол.% *n*ХС-звеньев. Эти авторы также сообщили, что в гетерогенных смесях присутствие компонента с меньшим весовым содержанием часто трудно или даже совсем невозможно установить при помощи ДСК. Так, например, в гетерогенных смесях, содержащих $\leq 37,5$ вес.% ПФО, наблюдается только стеклование сополимера. В смесях ПФО и сополимера с 69,5 мол.% *n*ХС (т.е. вблизи области составов сополимеров, в которой происходит переход от их совместимости к несовместимости с ПФО) при содержании ПФО более 50 вес.% обнаружено только стеклование ПФО. Эти факты были предположительно объяснены недостаточной чувствительностью метода ДСК. Кроме этого, Шульц и Бич, подобно Ткачику, наблюдали увеличение более низкой $T_{ст}$ (т.е. $T_{ст}$ фазы, обогащенной сополимером) и уменьшение более высокой $T_{ст}$ (т.е. $T_{ст}$ фазы, обогащенной ПФО). Особенно

отчетливо такое изменение $T_{ст}$ проявлялось для смесей сополимеров, содержащих от 66,6 до 68,0 мол.% *n*ХС-звеньев, т.е. в области перехода от совместимости к несовместимости сополимеров с ПФО, однако никакой четко выраженной закономерности в изменении $T_{ст}$ установить не удалось.

Используя более усовершенствованную технику проведения измерений, Фрид [15] показал, что $T_{ст}$ фазы, обогащенной ПФО, в смесях с сополимерами такого промежуточного состава может понижаться на $\sim 20^\circ$ (разд. V, Г, 1). Такое уменьшение $T_{ст}$ соответствует содержанию в указанной фазе около 14 вес.% сополимера. Установлено, что в то время как $T_{ст}$ фазы, обогащенной ПФО, не зависит от состава смеси, $T_{ст}$ фазы, обогащенной сополимером, линейно увеличивается с увеличением содержания в смеси ПФО. Такое различие в изменении $T_{ст}$ двух фаз было объяснено смещением области совместимости на фазовой диаграмме в сторону более низкомолекулярного компонента (ПФО) в соответствии с представлениями, рассмотренными Кёнингсфельдом [135, 136]. Было также обнаружено заметное уменьшение скачков C_p в областях стеклования обоих компонентов в гетерогенных смесях, особенно в смесях сополимеров, в которых наблюдался переход от совместимости к несовместимости компонентов. В таких смесях наблюдаемый скачок C_p составлял всего около 60% от ожидаемой величины даже при использовании больших по массе образцов, при введении поправок на отклонения нулевой линии и при максимальной чувствительности калориметра. Объяснение таких результатов стало возможным только при привлечении представлений о значительном смещении компонентов на границе раздела фаз (разд. III, Б).

Зависимость $T_{ст}$ от состава для всех гомогенных смесей ПФО—ПС и ПФО—сополимеры графически выражается одинаковой вогнутой кривой (разд. IV, А, 1), которая аналитически может быть аппроксимирована уравнением (2) Фокса. Фрид показал, что для описания этой зависимости еще лучше подходит обобщенное соотношение Вуда [137]

$$T_{ст. см} = [T_{ст1} + (k T_{ст2} - T_{ст1}) w_2] / [1 + (k - 1) w_2], \quad (14)$$

где k — эмпирическая константа, $T_{ст1}$ — температура стеклования ПС или совместимого сополимера, содержащего, как было указано выше, до 67,1 мол.% *n*ХС-звеньев. Для таких смесей k оказалась равной 0,679.

2. Данные динамического механического метода

Дополнительно к исследованиям смесей ПФО—сополимеры методом ДСК были изучены их динамические механические свойства [70, 119]. Шульц и Бич использовали реовиброн для определения динамических модулей при растяжении и $\tan \delta$ пленок, полученных прессованием смесей из соосажденных полимеров. При несовместимости компонентов на температурной зависимости $\tan \delta$ можно было наблюдать только пик

потерь, соответствующий стеклованию сополимера (или ПnХС) и не зависящий от состава смеси. Пик потерь, соответствующий стеклованию ПФО-фазы, не удалось обнаружить вследствие размягчения пленок вблизи температур, где он должен был находиться (выше 250°С). Гомогенные смеси ПФО-сополимер характеризовались наличием одного максимума тангенса потерь, положение которого на температурной оси зависело от состава смеси. Используя специальную форму держателя, Ткачик [70] исследовал на реовиброне динамические характеристики пленок смесей при сдвиге. Он обнаружил наличие плеч у пиков на температурной зависимости тангенса потерь при исследовании гомогенных смесей ПФО—сополимер, т.е. получил результаты, напоминающие результаты исследования динамических механических свойств смесей ПФО—ПС, проведенного Столтингом и др. [101] (разд. IV, А. 2). Шульц и Бич обнаружили плечо у пика потерь только для смеси ПФО с сополимером, содержащим 69,5 мол.% nХС-звеньев, т.е. для смеси, в которой происходит переход от совместимости к несовместимости компонентов. Наличие плеч у пиков потерь, обнаруженных Ткачиком, было объяснено присутствием в смесях фаз, обогащенных сополимером. Содержание сополимера в этих фазах, вычисленное при использовании уравнения (10), оказалось больше, чем содержание ПС в аналогичных обогащенных ПС фазах в смесях ПФО—ПС. В рассмотренных исследованиях не было получено никаких данных, свидетельствующих о существовании в этих смесях фаз, обогащенных ПФО.

Исследование зависимости $T_{ст}$, определенной динамическим механическим методом, от состава смесей совместимых пар ПФО—сополимер было проведено только Ткачиком [70]. Он показал, что температура, соответствующая максимуму G'' в области α -релаксационного перехода (при исключении из рассмотрения плеч пика потерь), является приблизительно линейной функцией состава смеси. На существование аналогичной, приблизительно линейной зависимости между температурой максимума тангенса потерь при растяжении пленок смесей ПФО—ПС и составом этих смесей указывают данные Шульца и Бича (см. рис. 5.4).

3. Данные диэлектрических исследований

Диэлектрическую релаксацию в смесях ПФО и nХС—сополимеров изучали Ткачик [70], а также Караш с сотр. [134]. Результаты этих исследований, как и результаты ДСК и динамических механических исследований, показали, что ПФО и сополимеры, содержащие 47 и 60 мол.% nХС-звеньев, совместимы. На совместимость компонентов в этих смесях указывало наличие одного, хотя и широкого, пика на температурной зависимости ϵ'' . При исследовании смесей ПФО с ПnХС или с сополимером, содержащим 68 мол.% nХС-звеньев, напротив, было обнаружено существование узких пиков диэлектрических потерь, находящиеся при тех же температурах, что и пики потерь ПnХС или сополимера. Максимум ϵ'' фазы ПФО не смог быть обнаружен в гетерогенных сме-

сях вследствие того, что диэлектрические потери в ПФО, звенья макромолекул которого значительно менее полярны, чем nХС-звенья, приблизительно на три порядка меньше, чем во втором компоненте смеси. Температура максимумов ϵ'' в смесях совмещающихся с ПФО сополимеров оказалась приблизительно линейной функцией содержания ПФО в смеси, как и температура максимумов динамического модуля потерь G'' (см. выше).

4. Сравнение результатов, полученных различными методами

Как следует из приведенных выше результатов калориметрических, динамических механических и диэлектрических исследований, сополимеры стирола и nХС совместимы с ПФО, если содержание nХС-звеньев в них менее (равно) 67,1 мол.%. Зависимость $T_{ст}$ гомогенных смесей ПФО—сополимер от их состава, согласно данным ДСК, подобна таковой в смесях ПФО—ПС. Данные термического оптического анализа, проведенного Шульцем и Бичем [119], также указывают на существование зависимости $T_{ст}$ смесей ПФО—сополимер от их состава. Однако этими авторами было обнаружено, что форма кривой указанной зависимости изменяется от вогнутой до S-образной, когда состав сополимеров приближается к составу сополимеров, для которых наблюдается переход от совместимости к несовместимости с ПФО. Выше уже было отмечено (разд. IV, А, 3), что аналогичную S-образную зависимость между температурой максимума диэлектрических потерь и составом смесей ПФО—ПС, полученных прессованием смеси порошкообразных компонентов, наблюдали Макнайт и др. [122] (см. рис. 5.4). По-видимому, ТОА является более чувствительным методом, чем ДСК, для идентификации малых по объему и размерам фаз в смесях ПФО и nХС-сополимеров вблизи области их термодинамической несовместимости. Это напоминает ситуацию, имевшую место при изучении недостаточно тщательно перемешанных смесей ПФО—ПС, когда динамический механический и диэлектрический методы исследования оказались более чувствительными к фазовому состоянию смесей, чем ДСК (разд. IV, А).

Результаты диэлектрических исследований Ткачика показали, что ПФО и сополимеры, содержащие ≤ 60 мол.% nХС-звеньев, совместимы и дают гомогенные смеси. В то же время данные динамических механических исследований тех же смесей указывают на существование в них второй фазы, обогащенной сополимером, поскольку основной пик потерь имеет плечо со стороны более низких температур. Шульц и Бич в свою очередь не обнаружили никакого плеча у пика механических потерь при исследовании смесей эквивалентных составов. В обоих исследованиях использовали один и тот же метод получения смесей—совместное осаждение полимеров, и различие между ними заключалось лишь в том, что Шульц и Бич определяли динамические механические

параметры пленок при растяжении (при частоте 110 Гц), а Ткачик при сдвиге (при частоте 3,5 Гц). Причина проявления смесями в последнем случае свойств микрогетерогенной системы пока не ясна.

В. Анализ результатов диэлектрических исследований

1. Температурный интервал стеклования

Диэлектрические исследования Ткачика [70], а также Караша с соотр. [134] показали, что ПФО и сополимеры стирола с *n*ХС, содержащие ≤ 60 мол.% *n*ХС-звеньев, совместимы. В этих исследованиях было обнаружено, что ширина пика ϵ'' значительно больше в гомогенных смесях совместимых сополимеров. Так, например, полуширина пика ϵ'' у смеси ПФО, присутствующего в количестве 50 вес.%, с совмещающимся с ним сополимером, содержащим 47 мол.% *n*ХС, составляет 41°С против 25°С у смеси такого же состава, но с не совмещающимся с ПФО сополимером, содержащим 68 мол.% *n*ХС-звеньев. Результаты недавних исследований ряда смесей сополимеров при помощи ДСК, проведенных Фридом, Уэттоном и др. [82], позволили связать большую ширину пика диэлектрических потерь в смесях совместимых сополимеров с существованием в этих смесях больших локальных концентрационных флуктуаций макромолекул ПФО и сополимеров. Предполагая, что распределение времен релаксации в смеси соответствует теоретическому распределению Фуосса—Кирквуда, авторы на основании формы нормализованной диэлектрической кривой (кривой зависимости $\epsilon''/\epsilon''_{\max}$ от f/f_{\max}) рассчитали приблизительный интервал изменения кажущихся концентраций компонентов в смесях ПФО с совместимыми с ним сополимерами. Таким образом было установлено, что в смеси ПФО, присутствующего в количестве 60 вес.%, с сополимером, содержащим 58,5 мол.% *n*ХС-звеньев, локальные концентрации ПФО колеблются по крайней мере в пределах от 40 до 80 вес.%. Такое расширение температурного интервала стеклования отмечалось и для смесей других совместимых полимеров при использовании различных методов определения $T_{\text{ст}}$ (разд. I, Б, 1). Данные, указывающие на расширение температурного интервала стеклования, определенного методом ДСК, в смесях ПФО с сополимерами такого состава, при котором они перестают совмещаться с ПФО, приведены в разд. V, Г, 1.

2. Фактор корреляции

Ткачик [70] использовал уравнение Фрëлиха [138] для анализа полученных им данных диэлектрических измерений. Это уравнение связывает граничные значения диэлектрической проницаемости при высоких

и низких частотах, ϵ_∞ и ϵ_s соответственно, с фактором g корреляции в ориентации диполей

$$g = [9kT(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)(\epsilon_s - \epsilon_\infty)]/[4\pi N\mu_0^2(\epsilon_\infty + 2)^2], \quad (15)$$

где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, N — число диполей в 1 см³, μ_0 — дипольный момент изолированного диполя, ϵ_s — статическая (низкочастотная) диэлектрическая проницаемость, ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

При отсутствии корреляции в расположении молекул $g = 1$. Для большинства макромолекул значение g меньше единицы вследствие определенной конфигурации цепи и заторможенного вращения звеньев в макромолекуле. Уменьшение эффективной концентрации диполей, как это наблюдается при добавлении к полимеру низкомолекулярного растворителя, приводит к увеличению g . Фактор корреляции также увеличивается при уменьшении эффективной концентрации диполей в результате сополимеризации полярных и неполярных мономеров. Так, Михайлов и др. [139], измеряя дипольные моменты сополимеров стирола и ПХС в растворах, обнаружили увеличение g при введении сти-

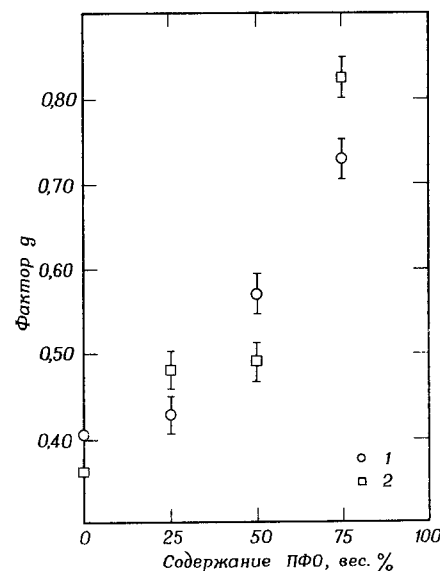


Рис. 5.12. Зависимость фактора корреляции g от состава смесей ПФО и сополимеров стирола с *n*-хлорстиролом [70].

Состав сополимера стирола с *n*-хлорстиролом (мол.%): 1) 53:47; 2) 40:60.

рольных звеньев в цепь ПнХС. Ткачик показал, что, хотя фактор g не зависит от состава двухфазных смесей, он увеличивается от 0,40 до 0,80 при увеличении содержания ПФО в смесях совместимых компонентов. Такую тенденцию в изменении g на примере смесей ПФО с двумя сополимерами можно видеть из данных рис. 5.12. Наблюдаемое явление было объяснено тем, что в смесях ПФО и совместимых с ним сополимеров смешение макромолекул сополимеров с макромолекулами ПФО происходит на таком же уровне, как при смешении их с молекулами низкомолекулярного растворителя. ПФО можно рассматривать в этом случае как низкомолекулярный растворитель, а увеличение g считать следствием увеличения разбавления при возрастании содержания ПФО в смеси.

Г. Переход от совместимости к несовместимости компонентов смеси

1. Данные измерения температуры стеклования методом ДСК

Используя ДСК, Фрид [15, 140] показал, что сополимеры, содержащие $\leq 67,1$ мол.% нХС-звеньев, совместимы с ПФО. Смесей всех таких сополимеров, содержащие 20, 40, 60 и 80 вес.% ПФО, имели, согласно данным ДСК, только одну $T_{ст}$, зависящую от состава смеси. Смесей ПФО с сополимерами, содержащими 68,6 и 67,8 мол.% нХС-звеньев, т. е. имеющими состав, близкий к предельному для совместимости с ПФО (67,1 мол.% нХС-звеньев), имели характерные для смесей несовместимых полимеров две температуры стеклования во всех случаях, за исключением смесей, в которых содержание одного из компонентов было только 20 вес.%. Последние смеси обнаруживали только одну температуру стеклования, соответствующую температуре стеклования основного компонента смеси. Эти данные указывают на то, что переход от совместимости к несовместимости сополимеров с ПФО происходит в очень узком интервале изменения содержания в них нХС-звеньев от 67,1 до 67,8 мол.%.

Отмечен ряд особенностей процесса стеклования смесей ПФО с сополимерами в области перехода от совместимости к несовместимости компонентов. Прежде всего установлено, что гетерогенные смеси ПФО с сополимерами предельного в отношении несовместимости состава (содержащие 68,6 и 67,8 мол.% нХС-звеньев) имеют две температуры стеклования, сдвинутые относительно температур стеклования исходных компонентов смеси (разд. V, Б, 1). На рис. 5.13 на примере четырех типов смесей показаны основные виды зависимости $T_{ст}$ смесей от их состава. Гомогенные смеси совместимых полимеров ПФО—ПС и ПФО—сополимер С (67,1 мол.% нХС-звеньев) имеют только одну температуру стеклования, зависимость которой от состава выражается

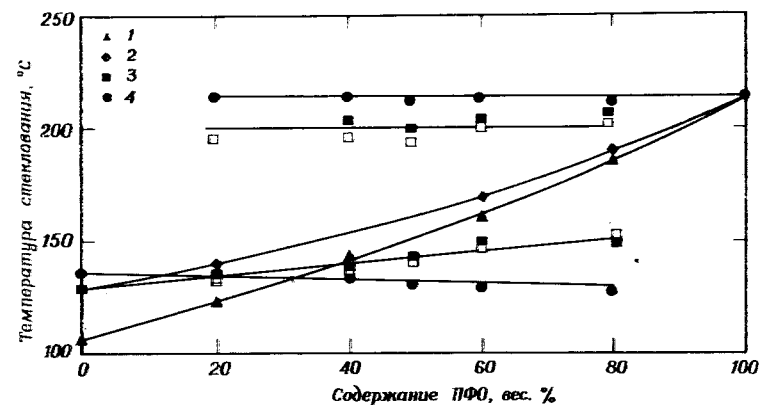


Рис. 5.13. Зависимость температуры стеклования (по данным ДСК) смесей ПФО с полистиролом, сополимером стирола и *n*-хлорстирола и с поли-*n*-хлорстиролом (ПнХС) от состава смеси.

1 — смесь ПФО с полистиролом; 2 — смесь ПФО с сополимером С (67,1 мол.% нХС-звеньев); 3 — смесь ПФО с сополимером Е (68,6 мол.% нХС-звеньев); 4 — смесь ПФО с ПнХС.

Светлые значки относятся к смесям, отожженным при температурах на 20°С ниже $T_{ст}$.

вогнутой кривой, описываемой уравнением (14). Гетерогенные смеси несовместимой пары ПФО—ПнХС имеют две температуры стеклования, точно совпадающие, как это видно из положения двух горизонтальных линий на рис. 5.13, с температурами стеклования исходных компонентов. У смесей ПФО и несовместимого с ним сополимера Е (68,6 мол.% нХС-звеньев), граничного в отношении несовместимости состава, температура стеклования ПФО-фазы понижена по сравнению с чистым ПФО, а температура стеклования сополимерной фазы линейно повышается при увеличении содержания в смеси ПФО. Приведенные данные указывают на то, что в смесях ПФО с несовместимыми сополимерами, имеющими состав, близкий к предельному составу совместимых сополимеров, дисперсная фаза и матрица являются уже не чистыми компонентами, а представляют собой их некоторую взаимную смесь. Температура стеклования фазы, обогащенной сополимером, повышается вследствие присутствия в ней ПФО, а $T_{ст}$ фазы, обогащенной ПФО, снижается, поскольку в ней присутствует в некотором количестве компонент с более низкой $T_{ст}$. Практически подобные результаты были получены при исследовании смесей ПФО с сополимером, содержащим несколько меньше нХС-звеньев (67,8 мол.%). Отжиг этих смесей при температуре на 20°С ниже $T_{ст}$ оказывает лишь небольшое влияние на температуры стеклования.

Другой особенностью процесса стеклования смесей ПФО с сополимерами в области перехода от совместимости к несовместимости ком-

пунктов и наоборот является заметное расширение температурного интервала стеклования. На рис. 5.14 представлена зависимость температурного интервала стеклования от состава сополимера. В этом случае температурный интервал стеклования определяли как разность между температурами, соответствующими точкам пересечения касательной в центре скачкообразного изменения C_p с линейными участками термограммы выше и ниже $T_{ст}$. Для гетерогенных смесей за температурный интервал стеклования принимали среднее арифметическое значение двух температурных интервалов стеклования.

Наблюдаемое расширение температурного интервала стеклования может быть объяснено неоднородностью смесей. Подтверждением справедливости такого предположения служат результаты более ранней работы Нильсена [32], показавшего, что ширина максимума на температурной зависимости логарифмического декремента затухания для ряда виниловых сополимеров, состав которых изменяется в широких пределах, становится больше при увеличении неоднородности структуры сополимеров. Подобное расширение пиков было также обнаружено [141] в спектрах динамических механических потерь пластифицированных полимеров. Так, например, ширина пика логарифмического декремента затухания ПВХ увеличивается при уменьшении сольватирующей способности пластификатора. Бухдал и Нильсен [31] объяснили такое расширение пиков потерь флюктуациями взаимодействия сег-

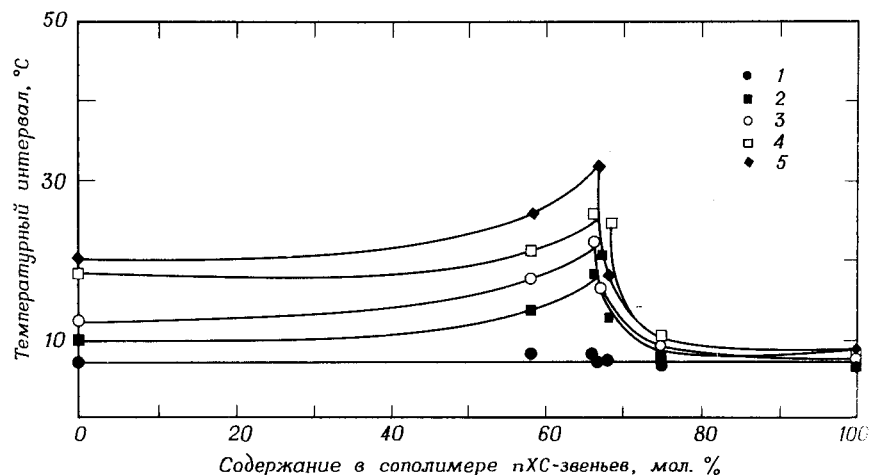


Рис. 5.14. Зависимость температурного интервала стеклования (по данным ДСК) смесей ПФО и сополимеров стирола с *n*-хлорстиролом от состава сополимеров и смесей [15].

Содержание ПФО в смесях, вес. %: 1) 0; 2) 20; 3) 40; 4) 60; 5) 80.

ментов полимерных цепей с их ближайшими соседями, которые превышают обычные тепловые флюктуации.

При анализе причин расширения пиков диэлектрических потерь в смесях ПФО—сополимеры [82] (разд. V, В, 1) было показано, что в смесях совместимых с ПФО сополимеров существуют локальные флюктуации состава, дополнительные к тепловым и плотностным флюктуациям, имеющимся в среде, гомогенной на молекулярном уровне. Эти дополнительные флюктуации состава становятся больше, а температурный интервал стеклования смеси шире при увеличении содержания в сополимерах *n*ХС-звеньев, до тех пор пока не происходит разделения на фазы. В этой точке, если судить по отклонению $T_{ст}$ фаз от $T_{ст}$ компонентов, дисперсная фаза и матрица смеси не являются фазами чистых компонентов: некоторое количество ПФО растворено в фазе, обогащенной сополимером, а некоторое количество сополимера — в фазе, обогащенной ПФО. Это означает, что имеются флюктуации состава в каждой фазе, обуславливающие расширение температурного интервала стеклования фаз по сравнению с температурными интервалами стеклования чистых компонентов. При дальнейшем увеличении содержания в сополимере *n*ХС-звеньев (выше 68,6 мол.%) ПФО и сополимеры становятся еще менее совместимыми (параметр взаимодействия, вероятно, увеличивается). Каждая фаза теперь состоит из чистого компонента смеси, если судить по совпадению $T_{ст}$ фаз с $T_{ст}$ индивидуальных компонентов. Соответственно флюктуации состава становятся минимальными, а температурные интервалы стеклования сужаются. Аналогичное расширение пиков механических потерь наблюдали Робесон и др. [29], исследуя при помощи крутильного маятника динамические механические свойства смесей несовместимых ПС и поли- α -метилстирола.

Уменьшение молекулярного веса полимеров, т.е. уменьшение параметра взаимодействия, сопровождалось расширением пиков потерь. Подобным же образом происходило расширение пика потерь для блок-сополимеров стирола и α -метилстирола (характеризующихся наличием одного пика потерь) при увеличении молекулярного веса блоков, т.е. при увеличении параметра взаимодействия. Расширение температурного интервала стеклования в двухфазных смесях ПФО и сополимеров наиболее четко проявляется у компонента, присутствующего в меньшем количестве. Подобные результаты были получены для смесей изотактического ПММА и ПВХ [92], в которых также имел место некоторый сдвиг $T_{ст}$. Возможным объяснением этого факта является то, что компонент, содержащийся в меньшем количестве (дисперсная фаза), окружен переходным граничным слоем смешанного состава (разд. III, Б), присутствие которого при небольших размерах областей этой фазы становится заметным. Размеры областей внутренней дисперсной фазы (разд. VI, В) и окружающих их диффузных слоев, граничных между дисперсной фазой и матрицей, оказываются недостаточными, чтобы использованные методы исследования отмечали различие в их составе. Это

и приводит к кажущемуся расширению температурного интервала стеклования.

При смешении ПФО с сополимерами, состав которых близок к составу сополимеров, не совмещающихся с ПФО, размеры промежуточных слоев увеличиваются, как это следует из результатов ряда исследований [93, 94, 97], рассмотренных в разд. III.Б. Вследствие градиента концентраций компонентов в промежуточной области ее $T_{ст}$ должна постоянно изменяться, поэтому определить ее не представляется возможным. Образование промежуточных областей приводит к уменьшению количества дисперсной и сплошной фаз в смесях. Измеряя на ДСК-термограммах величину скачков C_p при стекловании, Фрид [15] обнаружил, что ΔC_p в гетерогенных смесях уменьшается с уменьшением содержания в сополимерах *n*ХС-звеньев, т.е. с увеличением их способности совмещаться с ПФО. При предельных в отношении совместимости составах сополимеров наблюдаемый скачок теплоемкости в области стеклования был на 40% меньше ожидаемого.

2. Данные измерения плотности смесей

Плотность смеси полимеров $\rho_{см}$ можно вычислить из плотностей компонентов, используя двухфазную модель смеси [17, 34] или рассматривая ее как идеальный раствор. В этом случае

$$1/\rho_{см} = w_1/\rho_1 + w_2/\rho_2. \quad (16)$$

Было показано [14, 18, 143], что величины плотности смесей несовместимых полимеров согласуются со значениями, вычисленными по правилу аддитивности в соответствии с уравнением (16). Экспериментальные плотности смесей совместимых полимеров могут превышать их теоретические аддитивные значения (до 5%) [17, 18, 34, 144–146]. Увеличение плотности или отрицательный избыточный объем смешения в смесях совместимых полимеров указывает на сильное межмолекулярное взаимодействие, способствующее лучшей упаковке макромолекул. Наибольшее увеличение плотности обнаружили при смешении полярных полимеров ПВХ и сополимера бутадиена с акрилонитрилом [18, 144], межмолекулярное взаимодействие которых является, по-видимому, более сильным. Согласно данным работ [15, 19, 147], плотности смесей ПФО—ПС больше теоретических аддитивных значений приблизительно на 1%. Такое относительно небольшое увеличение плотности указывает на слабое межмолекулярное взаимодействие в этих смесях, что подтверждается приблизительно нулевым значением параметра взаимодействия [148]. Более сильное межмолекулярное взаимодействие приводило бы к более отрицательному значению параметра взаимодействия.

Плотности смесей ПФО с несовместимыми с ним П*n*ХС и ПоХС равны теоретическим значениям, вычисленным по правилу аддитивно-

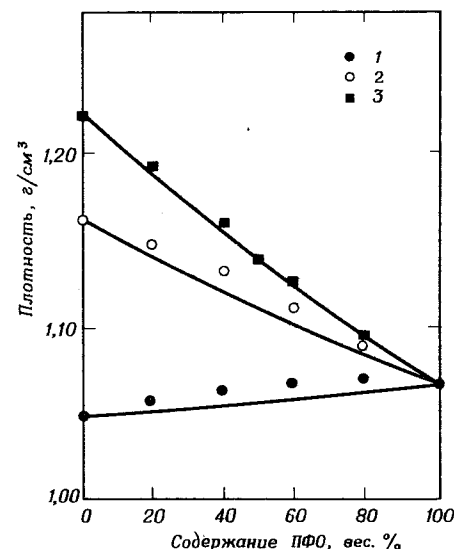


Рис. 5.15. Зависимость плотности смесей ПФО с полистиролом, с совместимым сополимером стирола и *n*-хлорстирола, имеющим состав, близкий к предельному в отношении совместимости с ПФО, и с поли-*n*-хлорстиролом (П*n*ХС) от состава смеси [15].

1—смесь ПФО с полистиролом; 2—смесь ПФО с сополимером В (58,5 мол.% *n*ХС-звеньев); 3—смесь ПФО с П*n*ХС.

сти [15]. Смеси ПФО и совместимых с ним сополимеров стирола и *n*ХС, а также сополимеров, имеющих предельные в отношении совместимости составы, обладают, как и смеси ПФО—ПС, плотностями несколько выше теоретически рассчитанных. На рис. 5.15 представлены зависимости плотностей смесей ПФО с ПС, П*n*ХС и с совместимым с ним сополимером (содержащим 58,5 мол.% *n*ХС) от весового содержания в них ПФО. По сравнению с данными [15] исследования $T_{ст}$ и разрывных прочностных характеристик смесей данные о плотностях менее информативны относительно перехода от совместимости к несовместимости компонентов смеси. При смешении в любых соотношениях ПФО с несовместимым с ним сополимером, содержащим 75,4 мол.% *n*ХС-звеньев, наблюдается четко экспериментально определяемое увеличение плотности смеси. Не исключено, что такая избыточная плотность смесей несовместимых полимеров может быть следствием вклада в общую плотность смеси более высокой плотности промежуточных областей смешанного состава. Увеличение плотности промежуточных (переходных) областей в смесях несовместимых пар полимеров ПММА—ПВХ и ПБМА—ПВХ отметили Воюцкий и др. [94].

VI. НЕРЕШЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ

А. Влияние размеров дисперсной фазы на температуру стеклования

Смеси несовместимых полимеров характеризуются сосуществованием двух четко ограниченных фаз. В зависимости от состава смеси, вязкости расплава компонентов, условий смешения тот или иной компонент образует дисперсную фазу, распределенную в виде отдельных областей в непрерывной фазе другого компонента. Размер областей дисперсной фазы зависит не только от условий смешения (гл. 7), но, в определенной степени, и от термодинамических параметров смешения, которые определяют также такие характеристики смеси, как степень размытости границы между дисперсной фазой и матрицей.

Известен ряд данных, указывающих на то, что размер областей дисперсной фазы влияет на величину $T_{ст}$, ширину температурного интервала стеклования, на величину скачка C_p при стекловании и даже предопределяет самую возможность внешнего проявления стеклования этой фазы при экспериментальных исследованиях. Большинство этих заключений сделано на основании сопоставления результатов исследования динамических механических свойств смесей и результатов исследования их морфологии методом электронной микроскопии. Если исследуемый образец смеси удастся прокрасить путем, например, обработки его четырехокисью осмия [149], то на электронных микрофотографиях ультратонких срезов можно рассмотреть домены размером порядка 100 Å (0,01 мкм). Фазово-контрастную микроскопию полезно применять только для идентификации областей дисперсной фазы, имеющих размеры от 0,2 до 10 мкм [150].

Уэттон и др. [24] показали, что высота пиков механических потерь становится меньше с уменьшением размеров фазовых областей вследствие увеличивающейся их физической обособленности. В дополнение к этому Бейрс [151] пришел к выводу, что в том случае, когда дисперсная фаза распределена в матрице с более низкой $T_{ст}$ и размеры ее областей достаточно малы, вместо ожидаемой $T_{ст}$ микрофазы и промежуточной $T_{ст}$ переходного слоя смешанного состава наблюдается средняя, более низкая $T_{ст}$.

В трехблочных сополимерах полистирол—полибутадиен—полистирол со средним диаметром доменов 120 Å наблюдали уменьшение $T_{ст}$ на 20°С. Зависимость $T_{ст}$ фазы от ее размеров была представлена в виде развернутой формы хорошо известного уравнения Флори—Фокса

$$T_{ст} = T_{ст\infty} - K_m/M - K_s(S/V), \quad (17)$$

где $T_{ст\infty}$ — температура стеклования полимера очень высокого молекулярного веса, K_m — константа Флори—Фокса, M — молекулярный вес, K_s — константа для данной фазы, S — поверхность и V — объем этой фазы.

Разинская и др. [25] сообщили, что при величине относительной удельной поверхности дисперсной фазы (отношение общей площади этой фазы к ее объему) меньше 25 мкм⁻¹ обнаруживаются два максимума потерь, а если относительная удельная поверхность более 25 мкм⁻¹, то только один максимум потерь. Подобным же образом, Матсуо и др. [152] наблюдали только один пик на температурной зависимости E'' смесей ПВХ и сополимера бутадиена с акрилонитрилом, хотя на электронных микрофотографиях ультратонких срезов образцов смесей, обработанных четырехокисью осмия, отчетливо были видны домены размером ~100 Å. Коллинский и Маркерт [153], проводя исследования на крутильном маятнике, наблюдали для смесей сополимеров метилметакрилата с бутилакрилатом только один четко выраженный пик механических потерь, хотя на электронных микрофотографиях были видны разнородные микрообласти размером порядка 30 Å.

Б. Влияние кинетических и термодинамических факторов на понижение температуры плавления

В разд. I, Б, 2 был представлен ряд данных, указывающих на то, что наблюдаемое понижение $T_{пл}$ в смесях аморфных и кристаллических полимеров может быть объяснено на основании простых термодинамических соображений, вытекающих из решеточной теории Флори—Хаггинса. Правомочность такого предположения следовала из того факта, что данные для $T_{пл}$ смесей ПВФ₂—ПММА и ПВФ₂—ПЭМА, представленные в координатах $(T_{пл}^0 - T_{пл}) - \phi_1^2$, ложились в соответствии с уравнением (5) на прямую линию, проходящую вблизи начала координат. Отсечение указанной прямой небольшого отрезка на оси ординат (~1°С) было объяснено существованием некоторого энтропийного эффекта. Значения параметра взаимодействия, вычисленные из наклона этой прямой, соответствовали параметрам взаимодействия несовместимых полимеров, т.е. были небольшими отрицательными величинами. Это лишний раз подтверждало справедливость термодинамического объяснения. Авторы работ [46, 48, 49], в которых были представлены указанные данные, в противоположность ряду других авторов [47, 52—56] не связывали наблюдаемое уменьшение $T_{пл}$ с такими морфологическими изменениями, как уменьшение толщины ламелей и размеров кристаллов. Ниши и Уэнг [46] для подтверждения справедливости термодинамических доводов привели два факта, которые указывают на то, что на понижение $T_{пл}$, по крайней мере в смесях ПВФ₂—ПММА, не оказывает заметного влияния изменение морфологии кристаллического компонента. Исследуя кристаллизацию в изотермических условиях, они показали, что полученные ими данные хорошо описываются уравнением

$$T_{пл}^0 - T_{пл} = \Phi(T_{пл}^0 - T_{крст}) \quad (18a)$$

или, после преобразований, уравнением

$$T_{пл} = \Phi T_{крст} + (1 - \Phi) T_{пл}^0 \quad (186)$$

где Φ — параметр устойчивости, а $T_{крст}$ — температура кристаллизации. Зависимость $T_{пл}$ от $T_{крст}$ оказалась прямолинейной, а наклон каждой прямой, т.е. значение Φ — постоянным независимо от состава смеси. Если бы понижение $T_{пл}$ было обусловлено главным образом морфологическими эффектами, то параметр Φ , который является по существу морфологическим параметром, зависел бы от состава смеси, а зависимость $T_{пл}$ от $T_{крст}$ была бы представлена набором прямых с различными наклонами, экстраполяция которых приводила бы к одной равновесной температуре плавления. Эти авторы также обнаружили, что изменение скоростей нагрева (данные ДСК) оказывает на понижение $T_{пл}$ меньше влияния, чем следовало бы ожидать при значительной роли морфологических эффектов.

Эти факты находятся в противоречии с результатами непосредственных структурных исследований смесей других аморфных и кристаллических полимеров, проведенных рентгенографическими методами, а также методом светорассеяния [52, 54—56]. Результаты последних работ указывают на значительное изменение толщины ламелей и размеров сферолитов при изменении состава смеси (разд. IV. Б). В связи с этим следует предположить, что влияние морфологических изменений на понижение $T_{пл}$ может быть различным в разных смесях или что объяснение понижения $T_{пл}$ с термодинамических позиций является слишком упрощенным. Несоответствие теории Флори—Хаггинса поведению реальных смесей, которое особенно проявляется при рассмотрении изменения объема системы при смешении (гл. 3), хорошо известно. Существует также ряд данных, говорящих о понижении температуры плавления в смесях несовместимых полимеров [154]. Если эти данные будут подтверждены, то понижение $T_{пл}$ в таких смесях следует отнести к морфологическим изменениям, обусловленным влиянием второго полимерного компонента и проявляющимся в уменьшении размеров кристаллов и возникновении дефектов в кристаллической решетке. В дальнейшем для выяснения роли морфологических и термодинамических факторов в понижении $T_{пл}$ необходимо использовать более строгие термодинамические подходы (в частности, теорию соответствующих состояний) и одновременно непосредственно изучать морфологию смесей.

В. Различие результатов исследования стеклования различными методами

В разд. VI. А было показано, что размер фазовых доменов меньше некоторого критического оказывает заметное влияние на $T_{ст}$. Уменьшение размеров областей дисперсной фазы в гетерогенных смесях влияет не только на положение $T_{ст}$, но и на высоту пика механических потерь. В смесях совместимых полимеров, которые имеют только одну $T_{ст}$, со-

гласно приведенным выше данным, также может сохраняться микрогетерогенность структуры. Это было показано Матсуо [152], который изучал динамические механические свойства смесей ПВХ с бутадиенакрилонитрильными каучуками. При содержании в каучуках 40 вес. % акрилонитрильных звеньев смеси характеризовались наличием только одного максимума E'' при температуре, промежуточной между температурами максимумов E'' индивидуальных компонентов смеси (рис. 5.16), хотя на электронных микрофотографиях ультратонких срезов, контрастированных четырехокисью осмия, были видны каучуковые домены размером менее ~ 100 Å (рис. 5.17).

Недавно Каплан [156] вновь проанализировал ряд работ (включая работу Матсуо), посвященных изучению смесей полимеров, в которых одновременно приводятся данные о динамических механических свойствах смесей и данные электронно-микроскопического исследования их структуры. Каплан пришел к выводу, что две области стеклования проявляются в тех смесях, уровень гетерогенности которых более ~ 1000 Å (0,1 мкм). При размере микрообластей 200—1000 Å также проявляются две области стеклования, но температурный интервал их расширяется. При размере микрообластей менее 150 Å смеси обнаруживают только одну область стеклования. Эти данные означают, что наличие только одной $T_{ст}$, зависящей от состава смеси, не является однозначным крите-

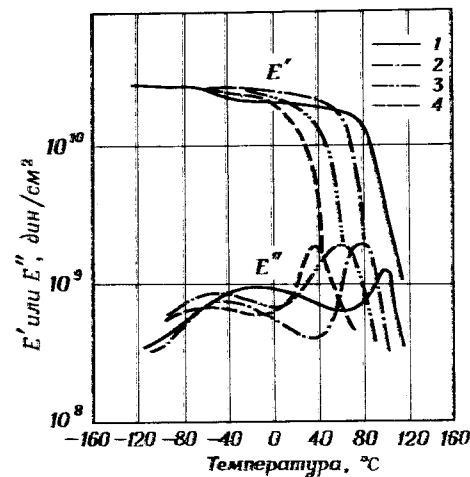


Рис. 5.16. Температурная зависимость динамического модуля упругости E' и динамического модуля потерь E'' для смесей совместимых ПВХ и сополимера бутадиена с акрилонитрилом, содержащего 40 вес. % акрилонитрильных звеньев [152].

Состав смеси ПВХ — сополимер: 1) 100:0; 2) 100:10; 3) 100:25; 4) 100:50

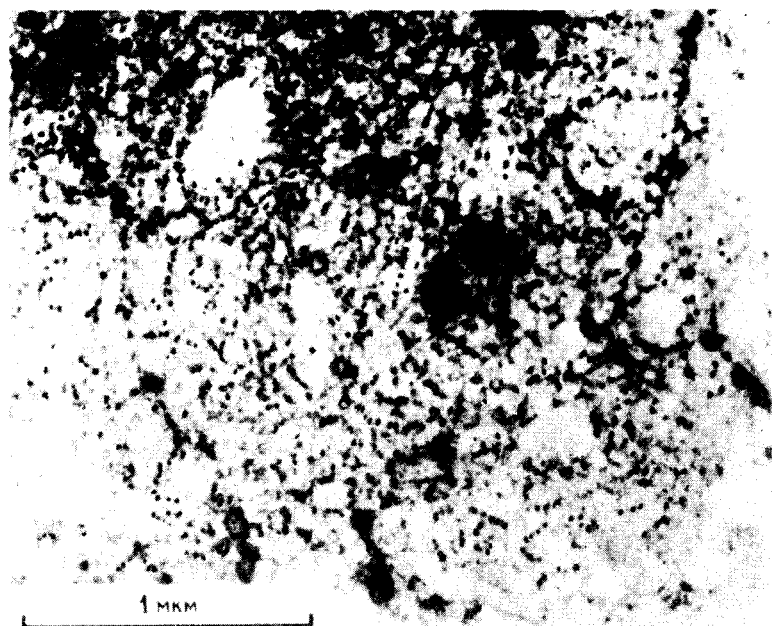


Рис. 5.17. Электронная микрофотография ультратонкого среза смеси ПВХ—бутадиенакрилонитрильный каучук (100:15), контрастированного четыреххлористым осмием [152].

рием гомогенности системы на молекулярном уровне. Виноградов и сотр. [22] предложили использовать в качестве относительной меры гомогенности смеси параметр

$$\mu = 1/B, \quad (19)$$

где B —средний линейный размер гетерогенных микрообластей.

Согласно приведенным выше данным, минимальный размер фазового домена, при котором обнаруживается стеклование фазы при динамических механических исследованиях, составляет около 150 Å, что соответствует участку макромолекулы, включающему в себя 100—5000 углерод-углеродных связей в зависимости от конформационной гибкости цепи, т.е. от заторможенности вращения вокруг этих связей [156]. Приведенное число связей значительно превышает 10—30 углеродных атомов в основной цепи, о которых предполагал Хэммер [33], или 30—40 углеродных атомов, постулированных Столтингом и др. [101].

Основной нерешенный в настоящее время вопрос заключается в следующем: каким является предельный размер микрообластей для регистрации в них стеклования такими методами исследования, как катори-

метрические (ДСК и др.) и диэлектрический методы? Столтинг и сотрудники предположили, что молекулярный релаксационный процесс, ответственный за скачок теплоемкости на ДСК-термограмме, включает в себя более крупномасштабные виды молекулярного движения, чем сегментальное микроброуновское движение, с развитием которого связано появление пиков механических потерь при динамических механических испытаниях.

Результаты исследования этими авторами смесей ПФО—ПС, а также ряд дополнительных данных других авторов указывают на то, что ДСК и диэлектрический метод менее чувствительны к мелкодисперсной фазе при регистрации релаксационных переходов, т.е. для регистрации стеклования указанными методами размер микрообластей должен быть больше, чем при использовании динамического механического метода испытаний. Так, Фельдман и Русу [21], обнаружив только по одному пику на температурных зависимостях ε'' и $\lg \delta$ у смесей ПВХ и ЭВА (содержащего 45 вес.% винилацетатных групп), пришли к выводу, что эти полимеры совместимы. В то же время Марцинчин и др. [78] при исследовании динамических механических свойств идентичных смесей обнаружили два пика механических потерь.

Основными обстоятельствами, осложняющими сравнение результатов такого типа, являются различная разрешающая способность использованного в каждой работе метода исследования и субъективность наблюдений каждого исследователя. То, что кажется одним широким пиком потерь, может быть в действительности результатом наложения друг на друга двух пиков потерь. Так, Ниши и др. [76] показали, что для смесей ПВХ и эластомера хайтрел, размеры гетерогенных областей в которых составляют около 100 Å, широкий пик на температурной зависимости $\lg \delta$ может быть разложен на два пика при использовании функции распределения времен релаксации Фуосса—Кирквуда.

VII. ПРОМЫШЛЕННЫЕ СМЕСИ ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИД—ПОЛИСТИРОЛ

Согласно результатам исследования $T_{ст}$ смесей ПФО и ПС, рассмотренным в разд. IV, эти полимеры совместимы в любых соотношениях. ПФО обладает свойствами хорошего конструкционного пластика. Из данных табл. 5.6 видно, что он характеризуется хорошей водостойкостью, повышенной стабильностью размеров, высокой деформационной теплостойкостью (180°C при нагрузке 4,7 кг/см²) и значительной ударной прочностью (6,4 кг·см/см надреза при 20°C). Однако высокие вязкости расплава этого полимера и его деструкция, в частности в результате окисления метильных групп при температурах формирования деталей, препятствуют переработке ПФО через расплав. Смешение ПФО и ПС не только уменьшает цену конечного продукта, но и позволяет понизить температуры процесса переработки, не ухудшая при этом высоких показателей механических свойств самого ПФО.

В промышленном масштабе смеси ПФО и ПС были впервые выпущены фирмой General Electric Co. под торговой маркой норил.

А. Состав

Согласно данным количественных исследований методом ДСК, проведенных Баером [68], норил представляет собой смесь ПФО и ударопрочного полистирола с добавлением около 1% полиэтилена низкой плотности в качестве смазки для облегчения переработки. Оптимальное содержание ПФО в смесях составляет 40—85 вес.% [26], хотя состав смесей может меняться в более широком диапазоне, если этого требуют условия переработки или если предъявляются более высокие требования к теплостойкости смеси. Промышленно выпускаются также стеклонаполненные норилы, обладающие большей жесткостью и безударностью, а также норилы, содержащие пламягасящие добавки [157].

Б. Свойства

Физические и механические свойства самого ПФО и типичного образца норила сопоставлены в табл. 5.6. Многие из хороших механических свойств ПФО сохраняют и смеси, и свойства смесей некоторых составов могут быть лучше, чем свойства ПФО или ударопрочного ПС. Это видно из рис. 5.18, на котором представлена зависимость разрывной прочности смесей ПФО—ПС от их состава при скоростях нагружения, изменяющихся в диапазоне четырех порядков [16]. На кривой зависимости разрывной прочности или предела текучести от состава имеются два максимума при высокой и низкой концентрации ПФО. Эти максимумы становятся меньше при снижении скорости растяжения. Широкие единичные максимумы наблюдаются также на кривых зависимости прочности на изгиб, на сжатие, твердости по Роквеллу и модулей упругости от состава смеси [26].

Одним из наиболее поразительных эффектов, обусловленных смешением, является переход от пластической к упругой деформации смесей при увеличении содержания в них ПС. Ниже $T_{ст}$ ПФО течет и склонен к холодной вытяжке [81], как и другие полимеры с гибкими кислородными связями и фениленовыми звеньями в основной цепи, например поликарбонаты на основе бисфенола А и полиэтилентерефталат. Напротив, для ПС и других виниловых полимеров с массивными боковыми группами характерно хрупкое разрушение и сильное растрескивание при температурах ниже -90°C . Образование микротрещин в ПФО происходит только при температурах вблизи $T_{ст}$ или в присутствии агентов, способствующих росту трещин, например в присутствии этанола [158, 159].

При растяжении смесей ПФО—ПС с высоким содержанием ПФО образование полос скольжения, типичное для деформации ПФО, препятствует разрастанию микротрещин до критических размеров и даль-

Таблица 5.6

Свойства ПФО и норила [103]

Свойства	Метод испытания	Показатели свойств	
		ПФО	норил
Физические			
Удельный вес при 23°C, г/см ³	D792	1,06	1,06
Удельный объем, см ³ /г		0,94	0,94
Водопоглощение (24 ч, 23°C)	D570	0,03	0,07
Тепловые			
Деформационная теплостойкость, °C	D648		
при 4,6 кг/см ²		160	137
при 18,5 кг/см ²		174	129
Усадка при формовании, см/см	D1299	0,007—0,009	0,005—0,007
Механические			
Разрывная прочность, кг/см ²	D638		
при 23°C		815	675
при 93°C		562	457
Удлинение при разрыве, %	D638		
при 23°C		20 — 40	20 — 30
при 93°C		30 — 70	30 — 40
Модуль Юнга, кг/см ²	D638		
при 23°C		27 400	25 000
при 93°C		25 300	16 200
Прочность при изгибе, кг/см ²	D790		
при 18°C		1 340	1 120
при 23°C		1 160	950
при 93°C		840	510
Модуль при изгибе, кг/см ²	D790		
при 18°C		27 100	26 700
при 23°C		26 400	25 300
при 93°C		25 300	18 300
Прочность при сдвиге, кг/см ²	D732	770	740
Деформация при напряжении 140 кг/см ² и 50°C, %	D621	0,1	0,3
Ползучесть (300 ч, 23°C, 140 кг/см ²), %	D674	0,5	0,75
Ударная прочность по Изоду (брусok 0,63 × 1,27 см с надрезом), см·кг·см ⁻¹	D256		
при -4°C		5,35	7,5
при 23°C		6,4	9,6
при 93°C		9,1	22,5

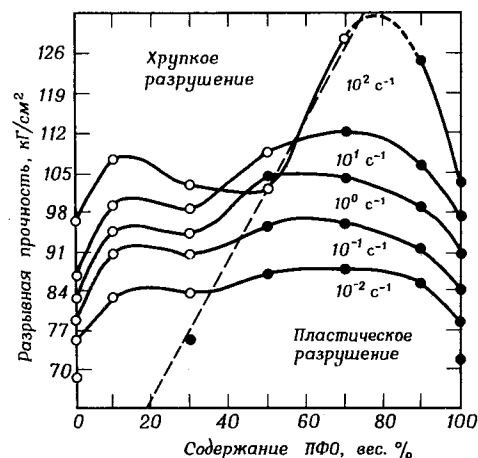


Рис. 5.18. Зависимость разрывной прочности смесей ПФО—ПС от их состава и скоростей растяжения. Штриховой линией обозначена граница перехода от хрупкого разрушения к пластическому [16].

нейшему возникновению макродефектов, характерных для хрупкого разрушения [160]. Аналогичную картину наблюдали и для смесей ПФО—ударопрочный ПС [161, 162]. Это означает, что смеси ПФО—ПС с таким содержанием ПФО способны течь и подвергаться холодной вытяжке. В смесях с низким содержанием ПФО также возможно хрупкое разрушение, хотя и в них образование микротрещин замедлено. Область перехода от хрупкого разрушения к пластическому обозначена на рис. 5.18. Из рисунка видно, что при меньших скоростях растяжения пластическое разрушение происходит в более широком диапазоне составов смеси. Веллинхоф и Баер [81] показали, что переход от пластического разрушения к хрупкому происходит при содержании ПФО 70—80 вес.% независимо от стереорегулярности ПС. Интересно отметить, что приблизительно при таком содержании ПФО исчезает широкий β -релаксационный пик механических потерь (разд. IV, А, 2). Это указывает на то, что сильное межмолекулярное взаимодействие, приводящее к увеличению плотности смеси и (или) к исчезновению низкотемпературного релаксационного процесса, подавляет развитие пластических деформаций в смесях. Положение границы перехода от хрупкого разрушения к пластическому зависит также от размеров исследуемого образца и от температуры растяжения. Тонкие пленки пластичнее, чем толстые, вследствие, вероятно, более рыхлой упаковки макромолекул в тонких пленках, обусловленной большим отношением их поверхности к объему. Рыхлая упаковка в свою очередь приводит к тому, что сдвиговые пластические деформации способны развиваться по всему образцу при более низком уровне напряжений, предотвращая тем

самым зарождение и рост микротрещин. Следствием перехода от пластического разрушения к хрупкому смесей ПФО—ПС является уменьшение их ударопрочности при увеличении содержания в смеси ПС. В отличие от разрывной прочности и других механических свойств смесей ПФО—ПС, рассмотренных выше, ударная прочность смесей ниже средневесового ее значения из значений ударной прочности исходных ПФО и ПС [26]. Использование ударопрочного ПС вместо обычного хрупкого ПС приводит к существенному увеличению ударной прочности термопластов норил. Было, например, обнаружено, что ударная прочность по Изоду смесей ПФО—ударопрочный ПС имеет широкий максимум с центром, отвечающим содержанию в смеси ~ 50 вес.% ПФО, и что значение ударной прочности в максимуме превышает приблизительно на 200% значение ударной прочности смеси ПФО—ПС аналогичного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yuen H. K., Kinsinger J. B., *Macromolecules*, **7**(3), 329—336 (1974).
2. Gesner B. D., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, **10**, 694—709 (1969).
3. Krause S., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **7**(2), 251—314 (1972).
4. Rosen S. L., *SPE Tech. Papers*, XII, XIV-4, 1 (1966); *Polym. Eng. Sci.*, **7**(2), 115—123 (1967).
5. Jenckel E., Herwig H. U., *Kolloid Z.*, **148**, 57—66 (1956).
6. Bank M., Leffingwell J., Thies C., *J. Polym. Phys. Ed.*, **10**, 1097—1109 (1972).
7. Perry E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 2605—2618 (1964).
8. Kenney J. F., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974, pp. 117—139.
9. Bohn L., in: "Polymer Handbook", J. Brandrup, Immergut E. H., eds., 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1975, pp. 111—211.
10. Нагуманова Е. И., Сагитов Р. Я., Воскресенский В. А. *Коллоидный ж.*, **37**(3), 571 (1975).
11. Bauer R. G., Pierson R. M., Mast W. C., Bletso N. C., Shepherd L., *Adv. Chem. Ser.*, **99**, 237—250, 251—259 (1971).
12. Platzer N., *Chem. Technol.*, pp. 56—60 (January 1976).
13. Deanin R. D., Deanin A. A., Sjoblom T., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974, pp. 63—91.
14. Noel O. F., III Carley J. F., *Polym. Eng. Sci.*, **15**(2), 117—126 (1975).
15. Fried J. R., Ph. D. Thesis, Univ. of Massachusetts (1976).
16. Yee A. F., *Polym. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, **17**(1), 145—150 (1976).
17. Hichman J. J., Ikeda R. M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **11**(9), 1713—1721 (1973).
18. Shur Y. J., Rândy B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1337—1346, 2143—2155 (1975).
19. Jacques C. H. M., Hopfenberg H. B., *Polym. Eng. Sci.*, **14**(6), 441—448 (1974).
20. Ajroldi G., Gatta G., Guglielmetto P. D., Rettore R., Talamini G. P., *Adv. Chem. Ser.*, **99**, 119—137 (1971).
21. Feldman D., Rusu M., *Eur. Polym. J.*, **10**, 41—44 (1974).
22. Vinogradov Ye. L., Martynov M. A., Ofshansk G. A., *Polym. Sci. USSR*, **17**(6), 1605—1610 (1975).

23. Merz E.H., Claver G.C., Baer M., J. Polym. Sci., **22**, 325—341 (1956).
24. Wetton R.E., Moore J.D., Ingram P., Polymer, **14**, 161—166 (1973).
25. Разинская И.Н., Батырева Л.И., Тивес Б.С., Смирнова Л.А., Штаркман Б.П., Коллоидный ж., **37**(4), 672 (1975).
26. Cizek E.P., Пат. США, 3383435 (assigned to General Electric) (1968).
27. Krause S., Roman N., J. Polym. Sci., **A3**, 1631—1640 (1965).
28. Shultz A.R., Gendron B.M., J. Macromol. Sci. Chem., **8**(1), 175—189 (1974).
29. Robeson L.M., Matzner M., Fetters K.J., McGrath J.E., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L.H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974, pp. 281—300.
30. Elmquist C., Svanson S., Eur. Polym. J., **12**, 559—561 (1976).
31. Buchdahl R., Nielsen L.E., J. Polym. Sci., **15**, 1—8 (1955).
32. Nielsen L.E., J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1435—1439 (1953).
33. Hammer C.F., Macromolecules, **4**(1), 69—71 (1971).
34. Zakrzewski G.A., Polymer, **14**, 347—351 (1973).
35. Fox T.G., Bull. Amer. Phys. Soc., **1**, 123 (1956).
36. Kelley F.N., Bueche F., J. Polym. Sci., **50**, 549—556 (1961).
37. Noland J.S., Hsu N.N.-C., Saxon R., Schmitt J.M., Adv. Chem. Ser., **99**, 15—28 (1971).
38. Prest W.M., Porter R.S., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **10**, 1639—1655 (1972).
39. Gordon M., Taylor J.S., J. Appl. Chem., **2**, 493—500 (1952).
40. Gibbs J., Dimarzio E., J. Polym. Sci., **40**, 121—131 (1959).
41. Känig G., Kolloid Z., **190**, 1—16 (1963).
42. Tonelli A.E., Macromolecules, **7**(5), 632—634 (1974).
43. Daimon H., Okitsu H., Kumanotani J., Polym. J., **7**(4), 460—466 (1975).
44. Johnston N.W., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., **14**(2), 215—250 (1976).
45. Bohn L., Rubber Chem. Technol., **41**, 495—513 (1968).
46. Nishi T., Wang T.T., Macromolecules, **8**(6), 909—915 (1975).
47. Paul D.R., Altamirano J.O., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **15**(1), 409—414 (1974); Adv. Chem. Ser., **142**, 371—385 (1975).
48. Imken R.L., Paul D.R., Barlow J.W., Polym. Eng. Sci., **16**(9), 593—601 (1976).
49. Kwei T.K., Patterson G.D., Wang T.T., Macromolecules, **9**, 780—784 (1976).
50. Koleske J.V., Lundberg R.D., J. Polym. Sci. Polym. Polym. Phys. Ed., **7**, 795—807 (1969).
51. Robeson L.M., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 3607—3617 (1973).
52. Khambatta F.B., Warner F., Russell T., Stein R.S., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14**, 1391—1424 (1976).
53. Neira-Lemos R.A., Ph. D. Thesis, Univ. of Massachusetts (1974).
54. Wenig W., Karasz F.E., MacKnight W.J., J. Appl. Phys., **46**(10), 4194—4198 (1975).
55. Wenig W., Hammel R., MacKnight W.J., Karasz F.E., Macromolecules, **9**(2), 253—257 (1976).
56. Hammel R., MacKnight W.J., Karasz F.E., J. Appl. Phys., **46**(10), 4199—4203 (1975).
57. Flory P.J., J. Chem. Phys., **17**(3), 223—240 (1949).
58. Mandelkern L., Garrett R.R., Flory P.J., J. Am. Chem. Soc., **74**, 3939—3951 (1952).
59. Mandelkern L., Chem. Rev., **56**, 903—958 (1956).
60. Karasz F.E., U.S. Nat. Tech. Inform. Serv., AD Rep. 72, No. 735395 (1972).
61. Scott R.L., J. Chem. Phys., **17**(3), 279—284 (1949).

62. de Boer A., Challa G., Polymer, **17**, 633—637 (1976).
63. Schneier B., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1999—2008 (1974).
64. Frisch K.C., Klemperer D., Migdal S., Frisch H.L., Ghiradella H., Polym. Eng. Sci., **14**(1), 76—78 (1974).
65. Griffiths M.D., Maisey L.J., Polymer, **17**, 869—874 (1976).
66. Richardson M.J., Savill N.G., Polymer, **16**, 753—757 (1975).
67. Flynn J.H., Thermochim. Acta, **8**, 69—81 (1974).
68. Bair H.E., Polym. Sci. Eng., **10**, 247—250 (1970).
69. Nielsen L.E., SPE J., **1960**, 525—533.
70. Tkacik J.J., Ph. D. Thesis, Univ. of Massachusetts (1975).
71. Murayama T., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 2593—2596 (1976).
72. Takayanagi M., Harima H., Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., **23**(2), 75—82 (1963).
73. Takayanagi M., Harima H., Iwata Y., Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **23**, 1—13 (1963).
74. Pakula T., Kryszewski M., Grebowicz J., Galeski A., Polym. J., **6**(2), 94—102 (1974).
75. Bohn L., Adv. Chem. Ser., **99**, 66—75 (1971).
76. Nishi T., Kwei T.K., Wang T.T., J. Appl. Phys., **46**(10), 4157—4165 (1975).
77. Akiyama S., Matsumoto I., Nakata M., Kaneko R., Konbunshu, **33**(4), 238—241 (1976).
78. Marcincin K., Ramanov A., Pollak V., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 2239—2247 (1972).
79. Schatzki T.F., J. Polym. Sci., **57**, 496 (1962); J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed., **14**, 139—140 (1966).
80. O'Reilly J.M., Karasz F.E., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **6** (2), 731—735 (1965).
81. Wellingshoff S., Baer E., Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Pap., **36**(1), 140—145 (1976).
82. Wetton R.E., MacKnight W.J., Fried J.R., Karasz F.E., Macromolecules, **11**(1), 158—165 (1978).
83. Mehra U., Toy L., Biliyar K., Shen M., Adv. Chem. Ser., **142**, 399—408 (1975).
84. Bank M., Leffingwell J., Thies C., Macromolecules, **4** (1), 43—46 (1971).
85. Akiyama S., Komatsu Y., Kaneko R., Polym. J., **7** (2), 172—180 (1975).
86. Bover R.F., and Spencer R.S., J. Appl. Phys., **15**, 398—405 (1944).
87. Барменев Г.М., Конзаров Г.С., Высокомолек. соед., **A2** (11), 1692 (1960).
88. Sperling L.H., Taylor D.W., Kirkpatrick M.L., George H.F., Bardman D.R., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 73—78 (1970).
89. Hughes L.J., Brown G.L., J. Appl. Polym. Sci., **5** (17), 580—588 (1961).
90. Seefried C.G., Koleske V.V., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **13**, 851—856 (1975).
91. Landi V.R., Rubber Chem. Technol., **45** (1), 222—240 (1972).
92. Schurer J.W., de Boer A., Challa G., Polymer, **16**, 201—204 (1975).
93. Helfand E., J. Chem. Phys., **62**, (4), 1327—1331 (1975).
94. Wojczukij S.S., Kamenskij A.N., Fodimann N.M., Kolloid Z. Polym., **215**, (1), 36—42 (1967).
95. Avgeropolos G.N., Weissert F.C., Biddison P.H., Bohm G.G., Rubber Chem. Technol., **49**, 93—104 (1976).
96. Lebedev Ye.V., Lipator Yu.S., Privalko V.P., Polym. Sci. USSR, **17** (1), 171—179 (1975).
97. Letz J., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **7**, 1987—1994 (1969).
98. Karasz F.E., Bair H.E., O'Reilly J.M., J. Phys. Chem., **69**, 2657—2667 (1965).

99. O'Reilly J. M., Karasz F. E., J. Polym. Sci. Polym. Symp., **14**, 59—68 (1966).
100. Karasz F. E., O'Reilly J. M., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **3**, 561—563 (1965).
101. Stoelting J., Karasz F. E., MacKnight W. J., Polym. Eng. Sci., **10** (3), 133—138 (1970).
102. Petersen R. J., Corneliussen R. D., Rozelle L. T., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **10**, 385—390 (1969).
103. Hay A. S., Polym. Eng. Sci., **16** (1), 1—10 (1976).
104. Shultz A. R., Gendron B. M., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **14**, (1), 571—575 (1973).
105. Shultz A. R., Gendron B. M., J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed., **43**, 89—96 (1973).
106. Karasz F. E., Bair H. E., O'Reilly J. M., J. Polym. Sci., Polym., Phys. Ed., **6**, 1141—1148 (1968).
107. Karasz F. E., O'Reilly J. M., Bair H. E., Kluge R. A., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **9**, 822—824 (1968).
108. Fox T. G., Flory P. J., J. Appl. Phys., **21**, 581—591 (1950).
109. Shultz A. R., Gendron B. M., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 461—471 (1972).
110. Nicolais L., Landel R. F., Polym. J. **7** (2), 259—263 (1975).
111. Jacques C. H. M., Hopfenberg H. B., Stannett V., Polym. Eng. Sci., **13**, 81—87 (1973).
112. Savolainen A., Tormala P., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **12** (6), 1251—1254 (1974).
113. Allen G., Coville M. W., John R. M., Warren R. F., Polymer, **11**, 492—495 (1970).
114. de Petris S., Frosini V., Butta E., Baccaredda M., Macromol. Chem., **109**, 54—61 (1967).
115. Lim T., Frosini V., Zaleckas V., Morrow D., Sauer J. A., Polym. Eng. Sci., **13** (1), 51—58 (1973).
116. Heijboer J., J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed., **16**, 3755—3763 (1968).
117. Eisenberg A., Cayrol B., J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed., **35**, 129—149 (1971).
118. Reed C. W., in: "Dielectric Properties of Polymers", F. E. Karasz, ed., Plenum, New York, 1971, pp. 343—369.
119. Shultz A. R., Beach B. M., Macromolecules, **7**, 902—909 (1974).
120. Jackson W. J., Jr., Caldwell J. R., Adv. Chem. Ser., **48**, 185—195 (1965).
121. Karasz F. E., MacKnight W. J., Stoelting J., J. Appl. Phys., **41** (11), 4357—4360 (1970).
122. MacKnight W. J., Stoelting J., Karasz F. E., Adv. Chem. Ser., **99**, 29—41 (1971).
123. Buchanan D. R., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **9**, 645—658 (1971).
124. Kortleve G., Vonk C. G., Kolloid Z. Z. Polym., **225**, 124—131 (1968).
125. Hosemann R., Bagchi S. N., in: "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North-Holland Publ., Amsterdam, 1963.
126. Warner F., Stein R. S., MacKnight W. J., J. Polym. Sci. Phys. Ed., **15**, 2113 (1977).
127. Bell J. P., Dumbleton J. H., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **7**, 1033—1057 (1969).
128. Pelzbauer Z., Manley R. St. J., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **8**, 649—652 (1970).
129. Horikiri S., Kodera K., Polym. J., **4** (2), 213—214 (1973).
130. Barrales-Rienda J. M., Fatou J. M. G., Kolloid Z. Z. Polym., **244**, 317—323 (1971).
131. Berghmans H., Overbergh N., to be published.
132. Scherrer P., Gott. Nach., **2**, 98 (1918).
133. Hosemann R., Z. Phys., **128**, 464 (1950).
134. Karasz F. E., MacKnight W. J., Tkacik J. J., Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., **15** (1), 415—420 (1974).
135. Koningsveld R., Chem. Z., **26**, 263—287 (1972).
136. Koningsveld R., Kleintjens L. A., Schoffeleers H. M., Pure Appl. Chem., **39**, 1—32 (1974).
137. Wood L. A., J. Polym. Sci., **28**, 319—330 (1958).
138. Фрёлих Г., Теория диэлектриков. Пер. с англ.—М.: ИЛ, 1960.

138. Фрёлих Г. Теория диэлектриков. Пер. с англ.—М.: ИЛ, 1960.
139. Mikhailov G. P., Lobanov A. M., Platonov M. P., Polym. Sci. USSR, **9**, 2565—2574 (1967).
140. Fried J. R., Karasz F. E., MacKnight W. J., Bull. Amer. Phys. Soc., **21** (3), 237 (1976).
141. Уорд И., Механические свойства твердых полимеров, Химия, М., 1975.
142. Buchdahl R., Nielsen L. E., J. Appl. Phys., **21**, 482—487 (1950).
143. Work J. L., Polym. Eng. Sci., **13** (1), 46—50 (1973).
144. Raby B. G., J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed., **51**, 89—104 (1975).
145. Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F., Macromolecules, **7** (5), 667—674 (1974).
146. Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F., Rubber Chem. Technol., **48**, 218—235 (1975).
147. Hopfenberg H. B., Stannett V. T., Folk G. M., Polym. Eng. Sci., **15** (4), 261—267 (1975).
148. Shultz A. R., McCullough C. R., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **10**, 307—316 (1972).
149. Kato K., Polym. Eng. Sci., **7**, 38—39 (1967).
150. Yu A. J., Adv. Chem. Ser., **99**, 2—14 (1971).
151. Bares J., Macromolecules, **8** (2), 244—246 (1975).
152. Matsuo M., Nozaki C., Jyo T., Polym. Eng. Sci., **9** (3), 197—205 (1969).
153. von Kollinsky F., Markert G., Die Makromol. Chem., **121**, 117—128 (1969).
154. Natov M., Peeva L., Djagarova E., J. Polym. Sci. Polym. Symp. Ed., **16**, 4197—4206 (1968).
155. Kaplan D., Tschoegl N. W., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks", L. H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974, pp. 415—430.
156. Kaplan D. S., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 2615—2629 (1976).
157. Kramer M., Appl. Polym. Symp., **15**, 227—237 (1971).
158. Berniev G. A., Kambour R. P., Macromolecules, **1** (15), 394—400 (1968).
159. Kambour R. P., Holik A. S., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **7**, 1393—1403 (1969).
160. Nicolais L., DiBenedetto A. T., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 1585—1598 (1971).
161. Buckhall C. B., Clayton D., Keast W. E., J. Mater. Sci., **7**, 1443—1453 (1972).
162. Buckhall C. B., Clayton D., Keast W., J. Mater. Sci., **8**, 514—524 (1973).
163. Elmquist C., Svanson S. E., Eur. Polym. J., **11**, 789—793 (1975).
164. Цванкин Д. Я., Высокомолекулярные соед., **6**, 2078, 2083 (1964).

МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ, СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ И АДГЕЗИЯ МЕЖДУ ПОЛИМЕРАМИ

С. Ву

S. Wu, Central Research
and Development Department,
Experimental Station E. I.
du Pont de Nemours and Company,
Wilmington, Delaware

I. ВВЕДЕНИЕ

Большинство низкомолекулярных органических жидкостей взаимно растворимы, и их смеси не образуют устойчивых межфазных границ. Напротив, полимеры обычно взаимно нерастворимы, и структура их смесей многофазна с устойчивыми межфазными границами.

Дисперсность, морфология и адгезия между фазами в значительной мере зависят от межфазных энергий, которые, таким образом, играют важную роль в формировании механических свойств многофазных смесей полимеров [1—7]. (См. также гл. 4, 7, 8; том 2, гл. 12—16.)

Несмотря на всю важность межфазных энергий, их надежное экспериментальное определение до 1969 г. не было возможно ввиду экспериментальных сложностей, обусловленных высокой вязкостью полимерных расплавов [8, 9]. Начиная с 1971 г. были развиты [10—14] статистические теории межфазных границ в полимерах и сделан значительный шаг [15] в понимании природы межфазных поверхностей в полимерах.

В этой главе рассматриваются связь межфазной энергии, структуры поверхностей раздела и адгезии между полимерами со свойствами смесей полимеров. Термодинамические функции для поверхностей раздела были получены ранее [16]. Методы измерения поверхностных и межфазных натяжений в расплавах полимеров также уже обсуждались [15].

II. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

A. Температурная зависимость

Известно, что при температурах, достаточно удаленных от критической точки, поверхностное натяжение низкомолекулярных жидкостей изменяется с температурой линейно, причем температурный коэффициент $-(d\gamma/dT)$ имеет значение около $0,1 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$ [15,

17—19], где γ — поверхностное натяжение и T — температура. Для полимеров температурный коэффициент $-(d\gamma/dT)$ также не зависит от температуры, однако его значение находится в интервале $0,05—0,08 \text{ дин}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{град}^{-1}$ [8, 20, 21]. Поскольку температурный коэффициент $-(d\gamma/dT)$ характеризует энтропию поверхности, его более низкие значения для полимеров можно объяснить конформационными ограничениями для длинноцепочечных молекул [8, 21]. Температурная зависимость γ для некоторых полимеров [8, 20—22] показана на рис. 6.1 и 6.2. Для всех приведенных на этих рисунках полимеров наблюдается линейная зависимость. Исключение составляют перфторалканы, для которых зависимость γ от температуры T , по-видимому, лучше описывается квадратичными уравнениями [23].

Было установлено [8, 15, 21], что уравнение Мак-Леода [24]

$$\gamma = \gamma^0 \rho^n, \quad (1)$$

в котором ρ — плотность, а γ^0 и n — положительные константы, не зависящие от температуры, применимо и для полимеров. В этом уравнении не принимается во внимание плотность пара, которая для полимеров пренебрежимо мала. Для неассоциированных низкомолекулярных жид-

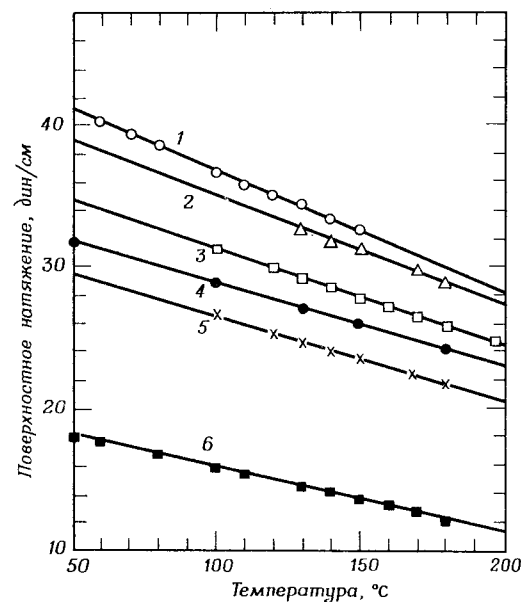


Рис. 6.1. Температурная зависимость поверхностного натяжения для некоторых полимеров [8, 20, 22, 64].

1 — ПХП; 2 — ПММА; 3 — ПВА; 4 — ПИБ; 5 — ПнБМА; 6 — ПДМС.

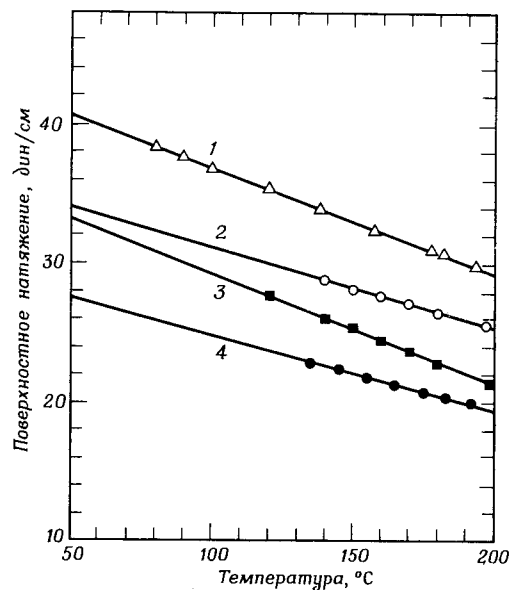


Рис. 6.2. Температурная зависимость поверхностного натяжения для некоторых полимеров [8, 20, 22, 64].

1 — ПЭО; 2 — ПЭ (линейный); 3 — ПЭ (разветвленный); 4 — ПП.

костей уравнение (1) очень хорошо выполняется при значении $n = 4$ [24—26]. Было установлено, что для полимеров n не является константой и его значение колеблется от 3,0 до 4,4; однако так же, как и для низкомолекулярных жидкостей, его значение для полимеров может быть принято равным 4,0 [8, 15, 20, 21]. В табл. 6.1 приведены значения показателей Мак-Леода для некоторых полимеров [15]. Константа γ^0 связана с парамором P и молекулярным весом M следующим соотношением:

$$\gamma^0 = (P/M)^n. \quad (2)$$

Если пренебречь концевыми группами, то P и M можно отнести к повторяющемуся звену макромолекулы. Поскольку P и M не зависят от температуры, изменение поверхностного натяжения с температурой обусловлено только зависимостью плотности от температуры. Согласно уравнению (1), температурный коэффициент поверхностного натяжения выражается уравнением [15]

$$d\gamma/dT = -n\alpha\gamma, \quad (3)$$

в котором α — коэффициент теплового расширения, определяемый соот-

Таблица 6.1

Значения показателя Мак-Леода для некоторых полимеров [15]

Полимер	Показатель Мак-Леода	Литература
Полихлоропрен	4,2	22
Полиметилметакрилат	4,2	20
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	4,2	20
Полистирол	4,4	20
Поливинилацетат	3,4	8
Полиэтиленоксид	3,0	21
Полиизобутилен	4,1	8, 21
Полипропилен	3,2	21
Полиэтилен (линейный)	3,2	8, 21
Полиэтилен (разветвленный)	3,3	21
Полидиметилсилоксан	3,5	21

ношением $\alpha = (1/v_0)(dv/dT)$, где v — удельный объем. Как будет видно из дальнейшего изложения, уравнения (1) и (3) являются основой для предсказания изменений поверхностного натяжения в области первичных и вторичных переходов.

Уравнение Этвеша [29, 30] для низкомолекулярных жидкостей неприменимо для полимеров в связи с тем, что оно теряет смысл при стремлении молекулярного веса к бесконечности [15].

Б. Зависимость от молекулярного веса

Для данного гомологического ряда поверхностное натяжение возрастает с увеличением молекулярного веса, а поверхностная энтропия уменьшается. Как поверхностное натяжение, так и поверхностная энтропия принимают конечное значение при бесконечно большом молекулярном весе полимера. Известно, что некоторые свойства данного ряда полимергомологов, такие, как температура стеклования, теплоемкость, удельный объем, коэффициент теплового расширения, показатель преломления, прочность на разрыв, линейно зависят от обратного молекулярного веса [31—36]

$$X_B = X_{B\infty} - (k_B/M_n), \quad (4)$$

где X_B — данное свойство, $X_{B\infty}$ — данное свойство при бесконечно большом молекулярном весе, k_B — константа и M_n — среднечисловой молекулярный вес. Однако для поверхностных свойств такое уравнение неприменимо. Зависимости γ от M^{-1} для *n*-алканов [37], перфторалканов [38], поли- α -метилстиролов [39] и полиизобутиленов [40] в большей или меньшей степени нелинейны.

В отличие от приведенной выше зависимости эмпирическим путем

установлено, что поверхностное натяжение в гомологических рядах линейно зависит от обратного молекулярного веса в степени две третьих, т.е.

$$\gamma = \gamma_{\infty} - (k_e/M_n^{2/3}), \quad (5)$$

где γ_{∞} — поверхностное натяжение полимергомолога бесконечно большого молекулярного веса, а k_e — константа. Как видно из данных табл. 6.2, уравнение (5) достаточно точно описывает экспериментальные

Таблица 6.2

Константы зависимости поверхностного натяжения от молекулярного веса^a

Полимер	T, °C	Уравнение (11)			Уравнение (5)		
		γ_{∞}	k_m	σ	γ_{∞}	k_e	σ
n-Алканы	20	34,75	30,69	0,04	37,81	385,9	0,03
Полиизобутилен	24	34,50	46,15	0,19	35,62	382,7	0,34
Полидиметилсил- оксаны	20	20,33	22,22	0,15	21,26	166,1	0,09
Перфторалканы	20	23,94	12,21	0,29	25,85	682,8	0,30
Полистиролы	176	29,50	75,42	0,01	29,97	372,7	0,08
Полиэтиленоксид- диметилловый эфир	24	41,50	28,13	0,38	44,35	342,8	0,44

^a γ в дин/см; σ — стандартное отклонение для γ .

данные со стандартным отклонением для γ порядка 0,05 дин/см для n-алканов и 0,2 дин/см для перфторалканов, полиизобутиленов, полидиметилсилоксанов и полистиролов.

Теоретическое объяснение уравнения (5) было сделано с использованием подхода, основанного на простой решеточной модели [43]. Пусть γ_r характеризует поверхностное натяжение повторяющегося звена ($=\gamma_{\infty}$), а γ_e — поверхностное натяжение концевой группы. Тогда можно записать следующее соотношение [43]

$$\gamma = \gamma_{\infty} - (\gamma_r - \gamma_e)f_e, \quad (6)$$

в котором f_e — доля поверхности, занятой концевыми группами, равная [43]

$$f_e \approx \{2m/[M + 2m(1 - p)]\}^{2/3} \approx (2m/M)^{2/3}, \quad (7)$$

где m — вес повторяющегося звена, M — молекулярный вес, p — отношение веса концевой группы к весу повторяющегося звена. Подстановка уравнения (7) в уравнение (6) приводит к уравнению (5), и константа k_e

теперь выражается следующим соотношением [43]:

$$k_e = (\gamma_r - \gamma_e)(2m)^{2/3}. \quad (8)$$

Другой подход основан на уравнении Мак-Леода [15]. Плотности в гомологических рядах полимеров выражаются уравнением [33]

$$(1/\rho) = (V_r/m) + (V_e/M), \quad (9)$$

в котором V_r — молярный объем повторяющегося звена, а V_e — объем двух концевых групп цепи. Совместное рассмотрение уравнений (1), (2) и (9) дает

$$\gamma^{1/n} = (1/m) \frac{P_r M + (m P_e - m_e P_r)}{(V_r/m) M + V_e}, \quad (10)$$

где $M = rm + m_e$, $P = r P_r + P_e$, r — число повторяющихся звеньев в молекуле, m_e — вес (формульный) двух концевых групп, P — паракор молекулы, P_r — паракор повторяющегося звена, P_e — паракор концевых групп.

Уравнение (10) может быть представлено в нескольких формах [43]. Особенно полезной оказывается уравнение

$$\gamma^{1/4} = \gamma_{\infty}^{1/4} - (k_m/M_n), \quad (11)$$

в котором k_m — численная константа, которая выражается следующим соотношением:

$$k_m = [(m_e P_r - m P_e)/V_r] + (m V_e P_r/V_r^2). \quad (12)$$

При выводе уравнения (11) принято $n = 4$ и отброшены все члены более высокого порядка, чем $(1/M)$. Как видно из табл. 6.2, уравнение (11) достаточно точно описывает данные для n-алканов со стандартным отклонением для γ , равным 0,05 дин/см, и для перфторалканов, полиизобутиленов, полидиметилсилоксанов и полистиролов со стандартным отклонением для γ порядка 0,2 дин/см. Таким образом, расчет по уравнениям (5) и (11) дает сравнимые результаты. Это подтверждают данные рис. 6.3, где приведены зависимости для n-алканов. Заметим, что уравнение (11) отличается от предложенного ранее [15] уравнения $\gamma^{-1/4} = \gamma_{\infty}^{-1/4} + k_m/M$, оно лучше описывает экспериментальные результаты. В то же время было установлено [44, 45], что поверхностное натяжение в гомологическом ряду полиэтиленгликолей не зависит от молекулярного веса, что обусловлено наличием сильных водородных связей между концевыми гидроксильными группами. После замены гидроксильных групп на метильные или ацетильные, которые не образуют водородных связей, поверхностное натяжение начинает зависеть от молекулярного веса, и эта зависимость подчиняется уравнениям (5) или (11).

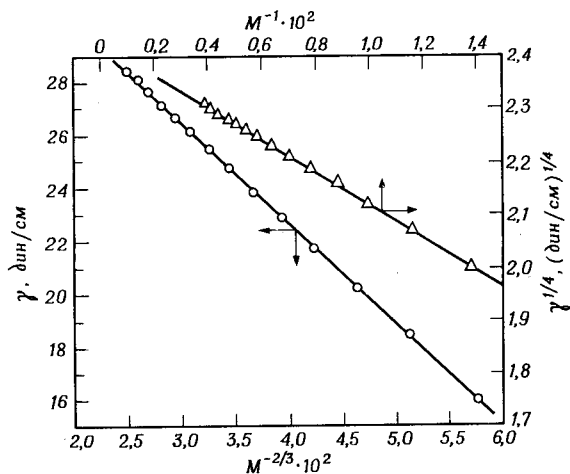


Рис. 6.3. Зависимость поверхностного натяжения n -алканов от молекулярного веса (ортобарические результаты при 20°C).

В. Влияние стеклования и фазовых переходов

Уравнение Мак-Леода служит базой для анализа влияния на поверхностное натяжение стеклования и фазовых переходов. Согласно уравнению (3), температурные коэффициенты поверхностного натяжения в стеклообразном (ниже температуры стеклования) и высокоэластическом (выше температуры стеклования) состояниях связаны соотношением

$$(d\gamma/dT)_g = (\alpha_g/\alpha_r)(d\gamma/dT)_r, \quad (13)$$

где индексы g и r относятся к стеклообразному и высокоэластическому состоянию соответственно, а α — коэффициент теплового расширения, определенный выше при рассмотрении уравнения (3). Таким образом, зависимость γ от T является непрерывной, однако наклон этой зависимости претерпевает изменение при температуре стеклования. Поскольку $\alpha_g < \alpha_r$, то $-(d\gamma/dT)_g < -(d\gamma/dT)_r$.

При переходе кристалл—расплав поверхностное натяжение кристаллической фазы γ^c связано с поверхностным натяжением аморфной фазы γ^a соотношением [15]

$$\gamma^c = (\rho_c/\rho_a)^n \gamma^a, \quad (14)$$

где ρ_c — плотность кристаллической фазы и ρ_a — плотность аморфной фазы. Поскольку при плавлении плотность изменяется скачкообразно, также изменяется при этом и поверхностное натяжение. Кристалличе-

ская фаза обычно имеет более высокое поверхностное натяжение, чем аморфная, так как обычно ρ_c больше ρ_a [46, 47]. Линейный полиэтилен характеризуется следующими параметрами: $n = 3,2$, $\gamma^a = 35,7$ дин/см [8], $\rho_a = 0,855$, $\rho_c = 1,000$ г/см³ при 20°C . С использованием этих значений в соответствии с уравнением (14) для γ^c при 20°C получаем 58,9 дин/см, что хорошо согласуется со значением 53,6 дин/см, вычисленным для агломератов кристаллов полиэтилена [48].

Термодинамический анализ [15] подтверждает вывод о том, что поверхностное натяжение изменяется скачкообразно в области перехода кристалл—расплав, однако в области стеклования оно меняется непрерывно при скачкообразном изменении температурного коэффициента. Допустим, что изменение свободной энергии Гиббса всей системы при переходе кристалл—расплав равно

$$\Delta G_{cm} = G_c - G_m, \quad (15)$$

где G_c и G_m — полная свободная энергия Гиббса кристаллической фазы и расплава (аморфной фазы) соответственно. Поскольку переход кристалл—расплав является переходом первого рода, имеем

$$\Delta G_{cm} = 0 \quad (T \text{ и } p \text{ — константы}) \quad (16)$$

и

$$(\partial \Delta G_{cm} / \partial A)_{T, p} = (\partial G_c / \partial A)_{T, p} - (\partial G_m / \partial A)_{T, p} \quad (17)$$

$$= \gamma^c - \gamma^a \neq 0, \quad (18)$$

где A — поверхность. Таким образом, $\gamma^c \neq \gamma^a$, а для перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое

$$\Delta G_{gr} = G_g - G_r, \quad (19)$$

где G_g — свободная энергия стеклообразного состояния, а G_r — свободная энергия высокоэластического состояния. Поскольку переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое является фазовым переходом второго рода,* то

$$\Delta G_{gr} = 0 \quad (T \text{ и } p \text{ — константы}) \quad (20)$$

и

$$(\partial \Delta G_{gr} / \partial A)_{T, p} = \gamma^g - \gamma^r = 0, \quad (21)$$

$$(\partial^2 \Delta G_{gr} / \partial A \partial T) = (\partial \gamma^g / \partial T) - (\partial \gamma^r / \partial T) \neq 0, \quad (22)$$

* Переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое представляет собой кинетическое явление, а не фазовый переход. — Прим. перев.

где γ^g — поверхностное натяжение в стеклообразном состоянии и γ^l — то же в высокоэластическом состоянии. Таким образом, в области стеклования поверхностное натяжение непрерывно, а его температурный коэффициент изменяется скачкообразно.

Из-за меньшего поверхностного натяжения аморфной фазы частично кристаллические полимеры имеют тенденцию образовывать аморфные поверхностные слои. При контакте с различными поверхностями в граничных с ними поверхностях кристаллических полимеров могут образовываться слои с различной степенью кристалличности [49—58]. В табл. 6.3 приведены данные, демонстрирующие поверхностное натяжение в некоторых кристаллических и аморфных полимерах.

Таблица 6.3

Влияние кристалличности поверхностных слоев на поверхностное натяжение кристаллических полимеров [50]

Полимер	Подложка	Степень кристалличности на поверхности, %	Поверхностное натяжение при 20°С, дин/см
Полиэтилен	Азот	0	36,2
	Политетрафторэтилен	0	36,2
	Полиэтилентерефталат	0	36,2
	Медь	5,1	37,4
	Никель	53,3	51,3
	Олово	60,1	53,8
	Алюминий	63,2	54,9
	Стекло	63,2	54,9
	Хром	66,2	56,1
	Ртуть	86,4	64,8
Найлон-6,6	Золото	93,6	69,6
Полихлортрифторэтилен	Золото	94,1	74,4
Полипропилен (изотактический)	Золото	100	58,9
Полипропилен (атактический)	Золото	100	39,5
Поли-4-метилпентен-1	Золото	0	28,0
	Золото	100	22,0

Г. Твердые полимеры

Поверхностное натяжение твердых полимеров можно вычислить двумя способами: а) экстраполяцией температурной зависимости γ из области расплава на область твердого состояния; б) экстраполяцией зависимости γ от M для низкомолекулярных жидкостей на область твердого состояния. В табл. 6.4 суммированы некоторые результаты, полу-

Таблица 6.4

Сравнение значений γ_s и γ_{∞}

Полимер	T, °С	γ_s (или γ) из зависимости $\gamma-T$	γ_{∞}	
			уравнение (11)	уравнение (5)
Полиэтилен	20	35,7	34,75	37,81
Полиизобутилен	24	34,0	34,50	35,62
Полидиметилсилоксан	20	19,8	20,33	21,26
Политетрафторэтилен	20	—	23,94	25,85
Полиэтиленгликоль	24	42,5	41,50	44,35
Полистирол	176	29,5	29,50	29,97

* γ_{∞} — поверхностное натяжение при бесконечно большом молекулярном весе, полученное экстраполяцией по уравнениям (11) или (5); γ_s — поверхностное натяжение твердого полимера; полученное экстраполяцией зависимостей $\gamma-T$. Все γ выражены в дин/см.

ченные этими методами. Уравнение (11) приводит к хорошему соответствию с результатами экстраполяционного определения γ , а уравнение (5) дает существенно более высокие величины γ .

Поверхностное натяжение твердого полимера можно определить и косвенным способом из данных по смачиваемости. Для этого было предложено много методов. Все расчеты в этом случае основаны на эмпирических или полумпирических соотношениях между поверхностным натяжением и контактными углами. Критическое поверхностное натяжение [59] является качественной характеристикой, и имеются таблицы этой величины [60, 61]. Однако наиболее предпочтительным методом, который приводит к надежным результатам для поверхностного натяжения и полярности [22, 62, 63], является метод, основанный на использовании уравнения для среднего гармонического. Для этой цели применен и более простой с математической точки зрения метод с использованием уравнения для среднего геометрического, но он приводит к менее точным результатам [22, 64—68].

Д. Соплимеры, смеси и добавки

В смесях низкомолекулярных жидкостей компоненты с низкими поверхностными энергиями имеют тенденцию адсорбироваться преимущественно на поверхности, понижая поверхностное натяжение. Аналогичное поведение наблюдается и для полимеров. Однако полимеры ведут себя более сложным образом, и соответствующие закономерности для них зависят от совместимости и фазовой структуры, а также от поверхностного натяжения компонентов.

Как правило, большинство полимерных пар несовместимо (гл. 2). Смешение двух несовместимых полимеров приводит к диспергированию одного из полимеров в матрице другого. К тому же привитые

и блок-сополимеры характеризуются микрофазовым разделением. Систематические исследования влияния совместимости и фазовой структуры на поверхностное натяжение смесей полимеров, привитых сополимеров и блок-сополимеров до сих пор не проводились.

1. Статистические сополимеры

Установлено [69], что статистические сополимеры этиленоксида и пропиленоксида не обладают поверхностно-активными свойствами. Зависимость поверхностного натяжения γ этого статистического сополимера может быть выражена уравнением

$$\gamma = x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2, \quad (23)$$

где γ_i — поверхностное натяжение i -го компонента и x_i — его мольная доля. Эта зависимость показана на рис. 6.4. Отсутствие поверхностной активности в статистических сополимерах может быть обусловлено конформационными ограничениями полимерных цепей, которые исключают возможность аккумуляции сегментов с низкой энергией на поверхности.

2. Смеси совместимых полимеров

В отличие от статистических сополимеров смеси совместимых гомополимеров этиленоксида и пропиленоксида обладают выраженной спо-

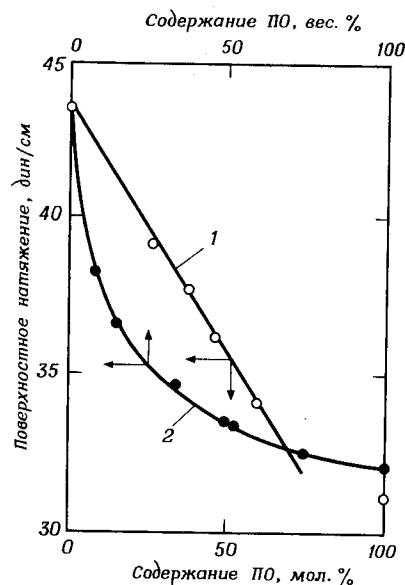


Рис. 6.4. Поверхностное натяжение статистического сополимера этиленоксида с пропиленоксидом и смеси полиэтиленоксида с полипропиленоксидом [69].

1 — статистический сополимер; 2 — смесь полимеров.

собностью аккумуляции компонентов с меньшей энергией на поверхности [69]. Эта способность увеличивается с увеличением молекулярного веса, вероятно, в результате увеличения несовместимости, как показано на рис. 6.4 для смесей полипропиленгликоля и полиэпихлоргидрина.

Установлено, что поверхностное натяжение смесей полиэтиленоксида с полипропиленоксидом и смесей полипропиленоксида с полиэпихлоргидрином хорошо описывает уравнение Белтона и Ивенса [70]

$$\gamma = \gamma_i^0 + (kT/a) \ln \{c/[1 + (c-1)x_i]\},$$

$$c = \exp[a(\gamma_i^0 - \gamma_1^0)], \quad (24)$$

где γ_i^0 — поверхностное натяжение i -го компонента, x_i — мольная доля i -го компонента, a — поверхность молекулы, k — константа Больцмана и T — температура.

Для полимерных растворов было показано, что уравнения, полученные путем совместного рассмотрения уравнений Флори — Хаггинса для решеточной теории и Пригожина и Маричала [71] для теории параллельных слоев, приводят к прекрасным результатам. Эти уравнения имеют вид

$$\gamma = \gamma_i^0 + \frac{kT}{a} \left[\ln \frac{\phi_1^s}{\phi_1} + \frac{r-1}{r} (\phi_2^s - \phi_2) \right] - \frac{\beta}{a} \phi_2^2 \quad (25)$$

$$= \gamma_2^0 + \frac{kT}{ra} \left[\ln \frac{\phi_2^s}{\phi_2} + (r-1)(\phi_2^s - \phi_2) \right] - \frac{\beta}{a} \phi_1^2 \quad (26)$$

и

$$\frac{\phi_1^s}{\phi_1} = \left(\frac{\phi_2^s}{\phi_2} \right)^{1/r} \exp \left[\frac{(\gamma_2^0 - \gamma_1^0)a}{kT} \right] \exp \left[\frac{\beta}{kT} (1 - 2\phi_1) \right], \quad (27)$$

где ϕ_1 — объемная доля компонента 1 в блоке, ϕ_1^s — объемная доля компонента 1 в поверхностном слое, r — число сегментов в r -мерной молекуле, a — параметр, характеризующий поверхность решетки, β — параметр взаимодействия. Параметр a можно принять равным поверхности молекулы растворителя, $a = (V_{m1}/N_0)^{2/3}$, где V_{m1} — молярный объем растворителя и N_0 — число Авогадро. Кроме того, r может быть представлено отношением V_{m2}/V_{m1} , где V_{m2} — молярный объем полимера. Использование этих уравнений для описания данных, полученных на растворах полидиметилсилоксана в толуоле и тетрагидрофуране [72], полиизобутилена в n -гептане к тетралине [73], трехкомпонентных систем этих же компонентов [74] и смесей олигомеров полидиметилсилоксана с олигомерами полиизобутилена [75], дало очень хорошие результаты.

3. Блок-сополимеры

Хорошо выраженная поверхностная активность блока с низкой энергией наблюдается для блок-сополимеров типа АВА этиленоксида (блок А, высокая энергия) и пропиленоксида (блок В, низкая энергия) [69]. На рис. 6.5 приведены зависимости γ от содержания В для трех значений степени полимеризации этого блока. Поверхностная активность возрастает с увеличением длины блока В. Если степень полимеризации блока В превышает примерно 56, поверхностное натяжение блок-сополимера становится практически равным поверхностному натяжению гомополимера В, несмотря на то что весовое содержание блока В составляет всего 20%. Очевидно, что при достаточной длине блока В он может аккумуляроваться и ориентироваться на поверхности независимо от оставшейся части макромолекулы. Для блок-сополимера АВА, в котором блоком А является полиэфир с высокой поверхностной энергией, а блоком В — полидиметилсилоксан, обладающий низкой поверхностной энергией, 20 звеньев блока В оказывается достаточным для того,

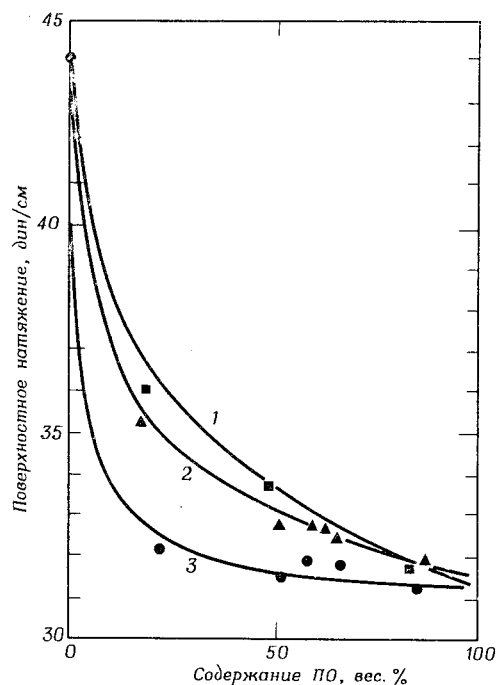


Рис. 6.5. Поверхностное натяжение АВА-блок-сополимера этиленоксида (блок А) и пропиленоксида (блок В) при 25°C [69].

Степень полимеризации X_n блока В: 1) 16; 2) 30; 3) 56.

чтобы понизить поверхностное натяжение всего блок-сополимера до величины поверхностного натяжения полидиметилсилоксана [76].

Хотя поведение привитых сополимеров до сих пор не исследовано с позиций их поверхностной активности, можно ожидать, что оно подобно поведению блок-сополимеров, однако активность их будет несколько меньше. Однако как в блок-сополимерах, так и в привитых сополимерах наблюдается микрофазовое расслоение, но его влияние на величину поверхностного напряжения еще достаточно не изучено.

4. Добавки

Известно, что добавки с низким поверхностным натяжением модифицируют поверхностные свойства полимеров. Например, при введении небольших добавок жирных амидов в полиэтилен [77] и в сополимеры винилиденхлорида с акрилонитрилом [78], фторуглеродов в полиметилметакрилат и поливинилхлорид [79], блок-сополимеров полидиметилсилоксана в поликарбонат на основе бисфенола А [80] и полистирол [81] уменьшается смачиваемость и трение этих полимеров. Подобные добавки обладают низким поверхностным натяжением, а их несовместимость с полимером увеличивает их поверхностную активность.

Как уже упоминалось в разд. III, Д, 3, небольшие добавки полимеров с низким поверхностным натяжением могут существенно уменьшать поверхностное натяжение полимера-матрицы [69]. Добавка АВА-блок-сополимера полиэфира (блок А) и полидиметилсилоксана (блок В) в количестве 0,1—1% снижает поверхностное натяжение жидкого полиола от 32 дин/см (при 25°C) до 21 дин/см, т.е. до величины, характерной для чистого полидиметилсилоксана [76]. Добавка 0,05% блок-сополимера стирола и диметилсилоксана уменьшает поверхностное натяжение полистирола при 200°C с 27,7 до 14,7 дин/см, а добавка 5% этого сополимера снижает поверхностное натяжение при той же температуре до 11,9 дин/см, что вполне сравнимо с поверхностным натяжением чистого полидиметилсилоксана, равного 11,2 дин/см при 200°C [81].

Скорость миграции добавок к поверхности контролируется диффузией [78, 81]. Скорость изменения поверхностного натяжения может быть выражена уравнением

$$\gamma = \gamma_0 - 2 R T c_0 (D t / \pi)^{1/2}, \quad (28)$$

где γ — поверхностное натяжение в момент времени t , γ_0 — исходное (чистое) поверхностное натяжение, c_0 — концентрация добавки в объеме полимера, R — газовая постоянная, T — температура и D — коэффициент диффузии.

Е. Влияние поверхностей пресс-форм

Поверхности пресс-форм могут оказывать большое влияние на поверхностные свойства полимеров путем изменения в поверхностных областях степени кристалличности и морфологии [49—58] или полярности и химического состава [82—84].

1. Зародышеобразование на поверхности пресс-форм

В то время как внутренняя часть объема частично кристаллических полимеров является сферолитной, поверхностные области могут быть сферолитными, транскристаллическими или ламелярными [49—58]. Транскристаллические поверхностные слои возникают в тех случаях, когда поверхность пресс-формы инициирует образование большого числа близко расположенных друг к другу зародышей кристаллизации, что приводит к прорастанию кристаллических областей под прямым углом к поверхности. Поверхности пресс-формы эффективны в том случае, когда их нуклеирующая способность равна или больше нуклеирующей способности самого полимера, в противном же случае в поверхностных слоях образца также образуются сферолиты. Толщина транскристаллических областей, возникающих в полиамидах [85, 86], полиуретанах [85] и полиолефинах [49—58, 87], часто превышает 10 мкм. Такие транскристаллические слои обладают механическими свойствами, свойствами, характеризующими процессы переноса, и поверхностными свойствами, отличающимися от этих свойств в блоке полимера [49—58].

Из данных табл. 6.3 видно, что на различных поверхностях в поверхностных слоях могут быть достигнуты различные степени кристалличности. Кристалличность в поверхностных слоях полиэтилена при прессовании его на полиэтилентерефталате или политетрафторэтилене близка к нулю, в то время как при прессовании на золоте или галогенидах щелочных металлов степень кристалличности поверхностных слоев оказывается очень большой [49—55]. Напротив, в полипропилене образуются поверхностные слои с высокой степенью кристалличности, когда он прессуется на поверхности полиэтилентерефталата или политетрафторэтилена [56—58]. Очевидно, нуклеирующая способность поверхностей, соприкасающихся с полимером при его прессовании, весьма специфична и характеризуется необычной зависимостью от тонких особенностей их химических и физических свойств. В табл. 6.3 суммированы величины поверхностного натяжения некоторых полимеров в аморфном и кристаллическом состоянии.

2. Адсорбция на поверхностях пресс-форм

Определенные химические группы в полимерных молекулах могут преимущественно адсорбироваться на поверхностях пресс-форм, что

приводит к появлению поверхностей с высокой концентрацией этих групп. Установлено [83], что у акрилового сополимера, содержащего как амидные, так и кислотные группы, на металле адсорбируются полярные группы и потому поверхность полимерной пленки, соприкасающаяся с металлом, более гидрофильна, чем поверхность, соприкасающаяся с воздухом.

Поверхностные свойства сополимера этилена с акриловой кислотой, содержащего 10% стеариновой кислоты, полученного прессованием расплава на подложках из майлара (полиэтилентерефталат) и тефлона (политетрафторэтилен), зависят от типа подложки [82]. В пленке, отпрессованной на тефлоновой подложке, стеариновая кислота быстро выпотевает и прозрачная после прессования пленка через 4 ч становится непрозрачной. В пленке же, отпрессованной на майларовой подложке, стеариновая кислота выпотевает очень медленно, так что даже через 4 недели пленка все еще сохраняет прозрачность [82].

Обнаружено [84], что химический состав поверхностных слоев некоторых эпоксидов изменяется в зависимости от природы поверхности пресс-формы и отличается от химического состава в массе образца.

Ж. Методы оценки

1. Метод, основанный на анализе параметров растворимости

Поверхностное натяжение низкомолекулярных жидкостей связано с параметром растворимости соотношением [88, 89]

$$\gamma = 0,07147\delta^2 V^{1/3}, \quad (29)$$

в котором δ — параметр растворимости и V — молярный объем. Это уравнение было получено теоретическим путем [90].

При применении уравнения (29) для полимеров необходимо иметь в виду, что в этом случае V не является ни молярным объемом всей молекулы как целого, ни молярным объемом повторяющегося звена. Очевидно, что поверхностное натяжение полимера не зависит ни от размера молекулы, ни от повторяющегося звена. Значение V должно определяться величиной взаимодействующего элемента, который, однако, априори не известен. Сначала в качестве V принимали [61] средний атомный объем молекулы. Затем было предложено [91] определять V по уравнению $V = M_i/\rho$, в котором M_i — вес (формульный) взаимодействующего элемента и ρ — плотность полимера. Хотя величина M_i варьирует от полимера к полимеру, анализ показывает, что средняя величина M_i составляет 46,8. Подстановка этого значения в уравнение (29) дает [91]

$$\gamma = 0,2575\delta^2 \rho^{-1/3}. \quad (30)$$

Это уравнение позволяет предсказать величину поверхностного натяжения полимера с точностью до нескольких дин на 1 см. Параметр растворимости можно оценить на основании принципа аддитивности групповых констант [92] по соотношению

$$\delta = (\rho \sum F_i) / M, \quad (31)$$

где $\sum F_i$ — сумма молярных констант взаимодействия Смолла (см. гл. 2) повторяющегося звена макромолекулы и M — вес (формульный) повторяющегося звена.

2. Метод парахора

Установлено [8, 15, 20, 21, 93], что уравнения Мак-Леода — Сагдена для парахора применимо и для полимеров. Совместное решение уравнений (1) и (2) дает

$$\gamma = (\rho P / M)^4. \quad (32)$$

Значения парахора не зависят от температуры и могут быть определены на основании групповых вкладов [28]. Как видно из данных табл. 6.5.

Таблица 6.5

Сравнение^a экспериментальных значений поверхностного натяжения и значений, рассчитанных из парахора [8, 15, 20, 64]

Полимер	Поверхностное натяжение, дин/см						
	эксперимент			расчет			максимальное расхождение
	20°C	140°C	180°C	20°C	140°C	180°C	
Полихлоропрен	43,6	33,2	29,8	44,2	32,4	29,0	0,8
Полистирол	40,7	32,1	29,2	37,5	30,9	28,5	1,2 (3,2)
Полиметилметакрилат	41,4	32,0	28,9	41,1	32,0	28,9	0 (0,3)
Поли-н-бутилметакрилат	31,2	24,1	21,7	38,1	28,6	26,0	4,5 (6,9)
Поливинилацетат	36,5	28,6	25,9	38,8	27,7	24,8	1,1 (2,3)
Полиэтилен (линейный)	35,7	28,8	26,5	35,3	25,0	22,4	4,1

^a Экспериментальные значения поверхностного натяжения при 20°C получены экстраполяцией зависимостей $\gamma - T$. В скобках указаны максимальные разности, полученные при анализе γ при 20°C с учетом экстраполяции.

предсказанные этим методом значения поверхностного натяжения полимеров достаточно хорошо совпадают с экспериментальными значениями в широком температурном интервале (20—200°C).

3. Метод соответственных состояний

На основании теории соответственных состояний Пригожина [94], распространенной на поверхностные явления Патерсоном с соотр. [95—97], получено выражение для относительно поверхностного натяжения

$$\tilde{\gamma} = \gamma / k^{1/3} P^{2/3} T^{1/3}, \quad (33)$$

где k — постоянная Больцмана, P^* — характеристическое давление, T^* — характеристическая температура. Относительное поверхностное натяжение является универсальной функцией относительной температуры $\tilde{T} (= T/T^*)$. Для расчета относительных параметров могут быть использованы различные модели. Решеточная модель приводит к выражению

$$\alpha T = (1 - \tilde{V}^{-1/3}) / (4/3 \tilde{V}^{-1/3} - 1), \quad (34)$$

в котором α — коэффициент теплового расширения и \tilde{V} — относительный объем. Если α известен, \tilde{V} можно рассчитать по уравнению (34). Затем относительную температуру \tilde{T} вычисляют по уравнению

$$\tilde{T} = \tilde{V}^{-1} (1 - \tilde{V}^{-1/3}). \quad (35)$$

а характеристическое давление P^* — по уравнению

$$P^* = (\alpha/\beta) T \tilde{V}^2, \quad (36)$$

в котором β — коэффициент изотермической сжимаемости. Относительное поверхностное натяжение вычисляют из соотношения

$$\tilde{\gamma} \tilde{V}^{5/3} = 0,29 - (1 - \tilde{V}^{-1/3}) \ln [(\tilde{V}^{1/3} - 0,5) / (\tilde{V}^{1/3} - 1)]. \quad (37)$$

После этого поверхностное натяжение определяют подстановкой значений P^* , T^* и $\tilde{\gamma}$ в уравнение (33). Для этих расчетов необходимо знать величины α и β , которые не всегда известны. Этот метод дает результаты, близкие к результатам, получаемым методом парахора, в котором необходимы лишь данные по плотности.

Было установлено, что величина $\gamma k^{-1/3} \alpha^{1/3} \beta^{2/3}$ является универсальной функцией величины αT , т. е.

$$\gamma k^{-1/3} \alpha^{1/3} \beta^{2/3} = f(\alpha T).$$

Эта универсальная функция $f(\alpha T)$ представлена [95—97] в виде графиков, на основании которых по известным значениям α и β можно определить величину γ .

3. Таблицы данных по поверхностному натяжению

В табл. 6.6 приведены имеющиеся в литературе данные по поверхностному натяжению полимеров.

Таблица 6.5

Поверхностное натяжение полимеров						
Полимер	Молекуляр- ный вес	Поверхностное натя- жение, дин/см			$-(\partial\gamma/\partial T)$, дин· см ⁻¹ · град ⁻¹	Литература ^a
		20 °С	140 °С	180 °С		
<i>Углеводородные по- лимеры</i>						
Полиэтилен линей- ный (ПЭ-Л)	$M_w = 67\,000$	35,7	28,8	26,5	0,057	8(21, 98)
Полиэтилен развет- вленный (ПЭ-Р)	$M_n = 7\,000$	35,3	27,3	24,6	0,067	22(21, 98) 98
	$M_n = 2\,000$	33,7	26,5	24,1	0,060	
Полиэтилен иде- альный (ПЭ-И)	$M = \infty$	36,8	30,0	27,7	0,056	15
Полипропилен ата- ктический (ПП)	—	29,4	22,7	20,4	0,056	21 99
	$M_n = 3\,000$	28,3	23,5	21,9	0,040	
Полипропилен, смесь атактиче- ского и изотакти- ческого	—	30,1	23,1	20,8	0,058	100(101)
Полиизобутилен (ПИБ)	$M_n = 2\,700$	33,6	25,9	23,4	0,064	8(21, 40, 100, 102) 21(8, 40, 100, 102)
	$M_n = 2\,700$	34,0	26,1	23,4	0,066	
Полистирол (ПС)	$M_v = 44\,000$	40,7	32,1	29,2	0,072	20(100, 103—106) 103(20, 100, 104—106) 103(20, 100, 104—106) 100(39)
	$M_n = 9\,290$	39,4	31,6	29,0	0,065	
	$M_n = 1\,680$	39,3	30,0	26,9	0,077	
Поли- α -метилсти- рол (ПМС)	$M_n = 300$	38,7	31,7	29,4	0,058	
<i>Хлорированные уг- леводородные по- лимеры</i>						
Полихлоропрен (ПХП)	$M_v = 30\,000$	43,6	33,2	29,8	0,086	22(64)
Полихлортрифтор- этилен (ПХТФЭ)	$M_n = 1\,280$	30,9	22,9	20,2	0,067	107
Политетрафтор- этилен идеаль- ный (ПТФЭ)	$M = \infty$	25,7	18,7	16,6	0,058	15

Продолжение таблицы 6.6

Полимер	Молекуляр- ный вес	Поверхностное натя- жение, дин/см			$-(\partial\gamma/\partial T)$, дин· см ⁻¹ · град ⁻¹	Литература ^a
		20 °C	140 °C	180 °C		
Виниловые полиме- ры						
Поливинилацетат (ПВА)	$M_w = 11\,000$	36,5	28,6	25,9	0,066	8
Акриловые полиме- ры						
Полиметилмета- крилат (ПММА)	$M_v = 3\,000$	41,1	32,0	28,9	0,076	20
Поли- <i>n</i> -бутилмет- акрилат (ПнБМА)	$M_v = 37\,000$	31,2	24,1	21,7	0,059	20
Полиизобутилмет- акрилат (ПИБМА)	$M_v = 35\,000$	30,9	23,7	21,3	0,060	22
Поли-трет-бутил- метакрилат (ПтБМА)	$M_v = 6\,000$	30,4	23,3	21,0	0,059	22
Полиэфирные простые						
Полиэтиленгли- кольдиол (ПЭГ-ДО)	$M_w = 6\,000$	42,8	33,7	30,6	0,076	21 (44, 45, 69) 44 (21, 45, 69)
	$M = 86 -$ $- 17\,000$	42,9	31,1	27,2	0,098	
Полиэтиленгли- кольдиметило- вый эфир (ПЭГ-ДМЭ)	$M = 114$	28,1 (25°С)	—	—	—	45 (44)
	$M = 148$	30,6 (25°С)	—	—	—	45 (44)
	$M = 182$	32,4 (25°С)	—	—	—	45 (44)
	$M = 600$	37,1 (25°С)	—	—	—	45 (44)
	$M_n = 3\,000$	30,9	21,4	18,3	0,079	45 (69)
Полипропиленгли- кольдиол (ППГ-ДО)	$M = 400 -$ $- 4\,100$	30,4	20,8	17,6	0,080	45 (69)
	$M = 3\,000$	30,2 (25°С)	—	—	—	45 (69)
Полипропилен- гликольдимети- ловый эфир (ППГ-ДМЭ)	$M_n = 43\,000$	31,9	24,6	22,2	0,061	22 (9)
Политетрамети- ленгликольдиол (ПТМГ-ДО)	$M = 1\,500$	43,2 (25°С)	—	—	—	69
Полиэпихлор- гидрин (ПЭХГ)						

III. МЕЖФАЗНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

А. Работа адгезии и когезии

Работа, которую необходимо затратить на обратимое разделение фаз по межфазной границе, является работой адгезии W_a и выражается соотношением

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}, \quad (38)$$

где γ_{12} — межфазное натяжение между фазами 1 и 2. Если обе фазы идентичны, то

$$W_{cj} = 2\gamma_j, \quad (39)$$

где W_{cj} — работа когезии фазы j .

Если величина W_a может быть представлена как функция W_{c1} и W_{c2} , то уравнение (38) является основой для установления корреляций между межфазным натяжением и поверхностными натяжениями двух фаз. Эти методы рассмотрены ниже.

Б. Теории межфазного натяжения

1. Правило Антонова

Антонов [113—116] предложил эмпирическое правило, согласно которому межфазное натяжение равно разности поверхностных натяжений двух фаз, т.е. $\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2$, где $\gamma_1 \geq \gamma_2$. Это правило корректно лишь в том случае, когда фаза 2 является низкомолекулярной жидкостью и когда эта фаза нанесена на фазу 1. К полимерным системам данное эмпирическое правило неприменимо [15].

2. Теория Гуда и Джирифалко

Отношение работы адгезии к среднему геометрическому работ когезии двух фаз определяет параметр взаимодействия ϕ , который может быть выражен через молекулярные константы фаз следующим образом [117—121]:

$$\phi = W_a / (W_{c1} W_{c2})^{0.5} = 4(V_1 V_2)^{1/3} (V_1^{1/3} + V_2^{1/3})^{-2} \times \\ \times \frac{3/4(\alpha_1 \alpha_2) [2I_1 I_2 / (I_1 + I_2)] + \alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2 + 2/3(\mu_1 \mu_2)^2 / kT}{[(3/4\alpha_1^2 I_1 + 2\alpha_1 \mu_2 + 2/3\mu_1^4 / kT)(3/4\alpha_2^2 I_2 + 2\alpha_2 \mu_1^2 + 2/3\mu_2^4 / kT)]^{1/2}}, \quad (40)$$

в котором индексы 1 и 2 соответствуют фазам 1 и 2, V — молярный

объем взаимодействующего элемента, α — поляризуемость, I — потенциал ионизации и μ — постоянный дипольный момент.

Сочетание уравнений (38)–(40) приводит к уравнению Гуда и Джирифалко [117—121]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\phi(\gamma_1 \gamma_2)^{1/2}. \quad (41)$$

Использование этого подхода лимитируется отсутствием информации о молекулярных константах полимеров. Еще одна сложность связана с необходимостью иметь точное значение ϕ . Например, ошибка в 10% в значении ϕ приводит к ошибке в 50% для рассчитанного по этому параметру γ_{12} , поскольку для полимеров $\gamma_1 \approx \gamma_2$. Тем не менее уравнение (41) является очень полезным соотношением, связывающим межфазное и поверхностное натяжение. Значения ϕ для полимеров были рассчитаны [8, 20] на основании межфазных энергий и поверхностных натяжений. Оказалось, что они находятся в интервале 0,8—1,0. Эмпирически было установлено [20], что

$$d\phi/dT = 0. \quad (42)$$

3. Теория дробной полярности

Применение концепции аддитивности сил в полунепрерывной модели приводит к простым и полезным уравнениям, связывающим межфазное и поверхностное натяжение, а также полярности двух фаз [15, 22, 64, 91]. Предполагается, что межмолекулярные энергии аддитивно складываются из неполярных (дисперсионных) и полярных компонентов. Аналогичный подход использован и при анализе параметров растворимости [122, 123]. Тогда поверхностное натяжение фазы j определяется соотношением

$$\gamma_j = \gamma_j^d + \gamma_j^p, \quad (43)$$

где верхние индексы d и p относятся соответственно к неполярному (дисперсионному) и полярному компоненту. С использованием определенных приближений можно получить два особенно полезных уравнения.

а. Уравнение гармонического среднего

Уравнение гармонического среднего имеет вид [22, 64, 91]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}. \quad (44)$$

Оказалось, что оно приводит к хорошим результатам для полимеров.

Уравнение (44) легко представить в форме уравнения (41), и тогда параметр взаимодействия ϕ может быть выражен следующим образом [64]:

$$\phi = \frac{2x_1^d x_2^d}{g_1 x_1^d + g_2 x_2^d} + \frac{2x_1^p x_2^p}{g_1 x_1^p + g_2 x_2^p}, \quad (45)$$

где x_j^p — полярность фазы j , определяемая соотношением

$$x_j^p = \gamma_j^p / \gamma_j = 1 - x_j^d, \quad (46)$$

а

$$g_1 = (\gamma_1 / \gamma_2)^{1/2} = 1 / g_2. \quad (47)$$

б. Уравнение геометрического среднего

Уравнение геометрического среднего имеет вид [22, 64, 91],

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{0.5} - 2(\gamma_1^p \gamma_2^p)^{0.5}. \quad (48)$$

Его также можно представить в виде уравнения (41), и тогда параметр взаимодействия будет представлен соотношением [20]

$$\phi = (x_1^d x_2^d)^{0.5} + (x_1^p x_2^p)^{0.5}. \quad (49)$$

Если пренебречь членом, содержащим полярный компонент, то это уравнение превращается в уравнение Фаукса [124]. Однако следует подчеркнуть, что полярный компонент играет главную роль в определении межфазного натяжения между полярными полимерами [64]. Для полимеров, как будет видно далее, уравнение среднего геометрического менее точно, чем уравнение гармонического среднего.

4. Теория среднего поля Хелфанда, Тагами и Запса

Межфазный слой между двумя несовместимыми полимерами образуется в результате взаимодиффузии сегментов этих полимеров. Предположив, что эти сегменты имеют какое-то среднее окружение и используя гауссову статистику случайных блужданий для описания процесса взаимодиффузии, Хелфанд с сотр. [10—13] получил следующие выражения:

для межфазного натяжения

$$\gamma_{12} = \frac{2}{3} k T \alpha^{1/2} [(\beta_1^3 - \beta_2^3) / (\beta_1^2 - \beta_2^2)] \quad (50)$$

и для характеристического размера межфазного слоя a_i

$$a_i = [(2/\alpha)(\beta_1^2 + \beta_2^2)]^{1/2}, \quad (51)$$

в которых α определяется параметром взаимодействия χ Флори—Хаггинса

$$\alpha = \chi / V_r \quad (52)$$

где V_r — молярный объем сравнительного сегмента. Параметр β_i находится из соотношения

$$\beta_j = \frac{1}{6} \rho_{0j} b_j^2, \quad (53)$$

где ρ_{0j} — плотность чистой фазы j , а b_j — длина статистической единицы, определяемой соотношением

$$Z_j b_j^2 = \langle R^2 \rangle, \quad (54)$$

в котором Z_j — степень полимеризации и $\langle R^2 \rangle$ — средний квадрат расстояния между концами цепи. На рис. 6.6 приведен профиль плотности на границе полиэтилена и поли-*n*-бутилметакрилата, рассчитанный на основании теории среднего поля. Относительная плотность $\tilde{\rho}_i$ описывается выражением

$$\tilde{\rho}_i = \rho_i / \rho_{0i} \quad (55)$$

где ρ_i — плотность в данной точке межфазной области. Координата x равна нулю при $\tilde{\rho}_1 = \tilde{\rho}_2 = 1/2$.

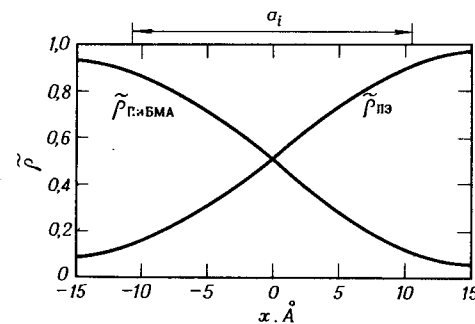


Рис. 6.6. Профиль распределения плотности в межфазной области и толщина межфазного слоя между полиэтиленом и поли-*n*-бутилакрилатом при 140 °С [10—13].

$\tilde{\rho}_i$ представляет собой относительную плотность фазы i , определяемую отношением ρ_i / ρ_{0i} , где ρ_{0i} — плотность чистой фазы i , a_i — толщина межфазного слоя, определяемая уравнением (70).

5. Решеточные теории Хелфанда и Рое

Хелфанд [13] и Рое [14] независимо предложили решеточные теории межфазного натяжения в полимерах. Эти теории основаны на расчетах конфигурационной энтропии в межфазных областях, соответствующей минимуму свободной энергии. Хелфанд и Рое исходили из различных предпосылок и получили различающиеся результаты.

Для полимеров бесконечно большого молекулярного веса Хелфанд предложил следующие уравнения: для межфазного натяжения

$$\gamma_{12} = (kT/a)(m\chi)^{1/2} \quad (56)$$

и для характеристической толщины межфазного слоя

$$a_i = 2(m/\chi)^{1/2}. \quad (57)$$

В этих уравнениях a — поперечное сечение ячейки решетки, m — постоянная решетки, определяемая следующим образом: если z — число ближайших соседей в ячейке решетки, то число ближайших соседей в слое, параллельном межфазной границе, равно $z(1 - 2m)$, а в смежных слоях — zm . Сравнение уравнений (56) и (57) с уравнениями (50) и (51) показывает, что полученные Хелфандом результаты на основе теории среднего поля и на основе решеточной теоремы согласуются друг с другом, предсказывая, что межфазное натяжение γ_{12} пропорционально $\chi^{1/2}$, а толщина межфазного слоя a_i пропорциональна $\chi^{-1/2}$.

В то же время Рое [14] в предположении бесконечно большого молекулярного веса получил следующие выражения: для межфазного натяжения

$$\gamma_{12} = (2)^{-1/4} \cdot 4/3 (kT/a) m^{1/2} \chi^{3/4} \quad (58)$$

и для характеристической толщины межфазного слоя

$$a_i = 2(2)^{3/4} m^{1/2} b \chi^{-1/4}, \quad (59)$$

в котором b — расстояние между двумя последовательными слоями. Уравнения (58) и (59) предсказывают, что γ_{12} пропорционально $\chi^{3/4}$, а a_i пропорционально $\chi^{-1/4}$, что отличается от результатов, полученных Хелфандом.

Определить межфазное натяжение на основании решеточных теорий сложно, поскольку значения параметров решетки m и b неопределенны. На рис. 6.7 приведены рассчитанные на основании теории Рое зависимости межфазного натяжения от длины цепи (для $r = r_1 = r_2$) для трех определенных значений χ . При увеличении длины цепи r выше критического значения ($2/\chi$), при котором происходит фазовое разделение, межфазное натяжение сначала резко возрастает, а затем выходит на плато.

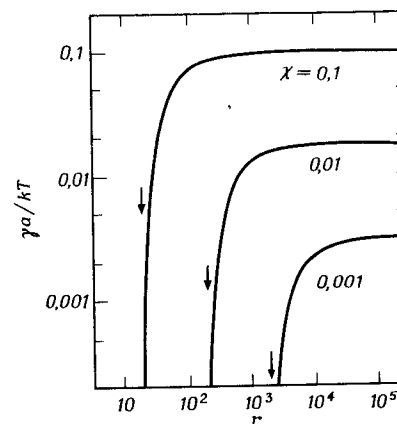


Рис. 6.7. Межфазное натяжение γ между полимерами (в единицах kT/a , где a — площадь единицы поверхности решетки) в зависимости от степени полимеризации r [14].

Стрелками отмечены значения r ($= 2/\chi$), при которых предполагается появление фазового разделения.

Зависимость толщины межфазного слоя от степени полимеризации, показанная на рис. 6.8, также характеризуется асимптотическим изменением.

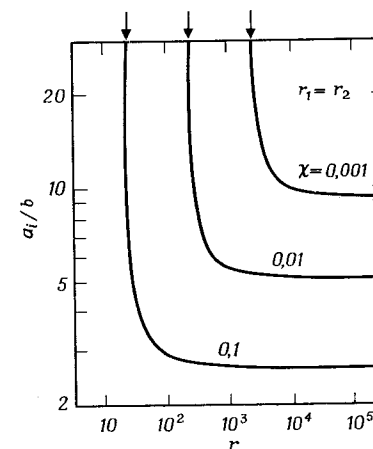


Рис. 6.8. Зависимость эффективной толщины межфазного слоя a_i между полимерами в соответствии с уравнением (72) (в единицах параметра решетки b) от степени полимеризации r [14].

Стрелками отмечены значения r , при которых происходит фазовое разделение.

В. Зависимость от температуры

Межфазное натяжение изменяется с температурой более медленно, чем поверхностное натяжение, и температурный коэффициент межфазного натяжения $d\gamma/dT$ обычно меньше $-0,03 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. На рис. 6.9 приведена температурная зависимость межфазного натяжения между некоторыми полимерами. Выражение для температурного коэффициента межфазного натяжения можно получить, дифференцируя уравнение (4) по температуре

$$\frac{d\gamma_{12}}{dT} = \frac{d\gamma_1}{dT} + \frac{d\gamma_2}{dT} - \Phi \left[g_1 \left(\frac{d\gamma_2}{dT} \right) + g_2 \left(\frac{d\gamma_1}{dT} \right) \right]. \quad (60)$$

Здесь использовано также уравнение (42). Таким образом, $d\gamma_{12}/dT$ может быть рассчитана исходя из поверхностного натяжения чистых фаз и значения параметра Φ , который можно получить, если известно значение γ_{12} для какой-либо одной температуры. В табл. 6.7 проведено сравнение экспериментальных и расчетных данных $d\gamma_{12}/dT$ для некоторых полимеров, из которого видно, что между ними имеется хорошее соответствие.

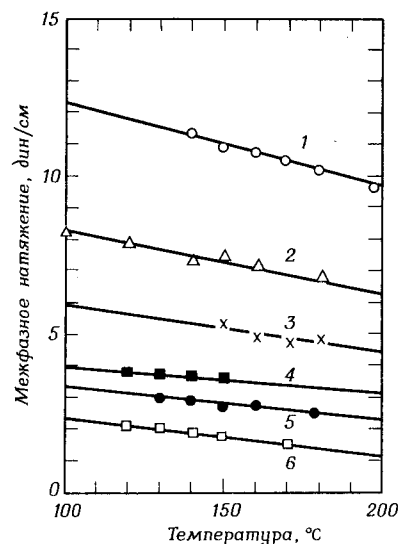


Рис. 6.9. Зависимость межфазного натяжения от температуры [8, 15, 20, 22, 64].

1) ПВА — ПЭ (линейный); 2) ПВА — ПИБ; 3) ПМБМА — ПЭ (линейный); 4) ПХП — ПЭ (разветвленный); 5) ПМБМА — ПВА; 6) ПММА — ПМБМА.

Таблица 6.7

Сравнение^a экспериментальных и расчетных значений $-(d\gamma_{12}/dT)$ [8, 15, 20]

Полимерная пара	$-(d\gamma_{12}/dT)$	
	эксперимент	уравнение (74)
Полиэтилен — поливинилацетат	0,027	0,025
Полиэтилен — полиметилметакрилат	0,018	0,022
Полиизобутилен — поливинилацетат	0,020	0,018
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат — поливинилацетат	0,010	0,006

^a γ_{12} — межфазное натяжение в дин/см.

Г. Влияние полярности

Межфазное натяжение возникает главным образом из-за различия в полярности двух фаз. Величина неполярного (дисперсионного) взаимодействия между фазами не сильно изменяется от системы к системе, в то время как взаимодействие, обусловленное полярностью, меняется очень сильно. Таким образом, величина поверхностного натяжения в значительной мере определяется полярными взаимодействиями [64].

Из уравнения (41) можно видеть, что минимальное значение γ_{12} достигается при максимальном значении Φ и наоборот. Из уравнений (45) и (49) следует, что Φ максимально при равенстве полярностей двух фаз и минимально (равно нулю), когда полярности фаз прямо противоположны. В соответствии с уравнением для гармонического среднего максимальное значение Φ равно $2/(g_1 + g_2)$, а согласно уравнению для среднего геометрического максимальное значение Φ равно 1. Таким образом, межфазное натяжение возрастает с увеличением различия в полярности двух фаз.

Полярность данного полимера может быть определена на основании межфазного натяжения между этим полимером и каким-либо неполярным полимером, таким, как полиэтилен, который можно считать совершенно неполярным. Итак, если межфазное натяжение какого-либо полярного полимера и полиэтилена известно, полярность полярного полимера может быть рассчитана по уравнению (44) или (48). Член, соответствующий полярному взаимодействию в этих уравнениях, равен нулю и для этого полимера можно определить неполярную (дисперсионную) составляющую поверхностного натяжения. Полярная составляющая после этого определяется по разности соответствующих величин.

В табл. 6.8 приведены значения полярностей некоторых полимеров, рассчитанные на основании межфазных натяжений по отношению к полиэтилену по уравнениям для гармонического и геометрического сред-

Таблица 6.8

Полярность некоторых полимеров, рассчитанная из данных по межфазному натяжению^a [8, 15, 20, 22, 64]

Полимер	γ при 140°С	Уравнение (52) для гармонического среднего			Уравнение (57) для геометрического среднего		
		γ^d	γ^p	χ^p	γ^d	γ^p	χ^p
Полихлоропрен	33,2	29,6	3,6	0,11	29,5	3,7	0,11
Полистирол	32,1	26,7	5,4	0,17	26,3	5,8	0,18
Полиметилметакрилат	32,0	23,0	9,0	0,28	22,7	9,3	0,29
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	24,1	20,3	3,8	0,16	19,7	4,4	0,18
Полиизобутилметакрилат	23,7	20,4	3,3	0,14	20,0	3,7	0,16
Поли- <i>трет</i> -бутилметакрилат	23,3	20,5	2,8	0,12	19,2	4,1	0,18
Поливинилацетат	28,6	19,2	9,4	0,33	18,4	10,2	0,36
Полиэтиленоксид	33,8	24,2	9,6	0,28	24,5	9,3	0,28
Политетраметилеоксид	24,6	21,1	3,5	0,14	20,8	3,8	0,15
Полидиметилсилоксан	14,1	13,5	0,6	0,04	12,1	2,0	0,14

^a γ — поверхностное натяжение при 140°С в дин/см, γ^d и γ^p — неполярная и полярная компоненты поверхностного натяжения также при 140°С и χ^p — полярность, определяемая как γ^p/γ . Эта величина не зависит от температуры.

него. Хотя результаты близки, предпочтение следует отдать подходу, основанному на уравнении для гармонического среднего, поскольку он позволяет корректно предсказать межфазное натяжение между полярными полимерами на основании полярностей, приведенных в таблице. Как будет видно из дальнейшего изложения, уравнение для геометрического среднего приводит к неудовлетворительным результатам. Было установлено [15, 64], что величина полярности в температурном интервале 20—200°С не зависит от температуры, т.е.

$$d\chi^p/dT=0. \quad (61)$$

Органические полимеры могут быть очень полярными. Например, полярность поливинилацетата составляет 33%, полиметилметакрилата 28%, полихлоропрена 11%. Именно высокой полярностью можно объяснить тот факт, что межфазное натяжение поливинилацетата по отношению к полиэтилену составляет 11,3 дин/см при 140°С. Если бы поливинилацетат был неполярным полимером, межфазное натяжение между ним и полиэтиленом должно было быть близко к нулю.

Приведенные выше значения полярности хорошо согласуются с результатами оценок на основании параметров растворимости [64]. На основании параметров растворимости полярность может быть определена из следующего соотношения [64, 9]:

$$\chi^p = E^p/E = (\delta^p/\delta)^2. \quad (62)$$

где E — энергия когезии, E^p — полярная составляющая величины E , δ — параметр растворимости и δ^p — его полярная составляющая. Значения полярностей, рассчитанные на основании эмпирических параметров растворимости [122, 123], хорошо согласуются с данными, полученными из результатов по межфазному натяжению [64].

Д. Зависимость от молекулярного веса

Сочетание уравнения (5) и (38) дает соотношение [128]

$$\gamma_{12} = k_0 - (k_1/M_1^{2/3}) - (k_2/M_2^{2/3}), \quad (63)$$

в котором k_1 и k_2 — константы, не зависящие от молекулярного веса, а k_0 определяется выражением

$$k_0 = \gamma_{1x} + \gamma_{2x} - 2\phi[\gamma_{1x} - (k_1/M_1^{2/3})]^{1/2}[\gamma_{2x} - (k_2/M_2^{2/3})]^{1/2}. \quad (64)$$

Таким образом, именно k_0 зависит от молекулярного веса. Однако структура уравнения (64) такова, что k_0 мало изменяется с молекулярным весом и примерно постоянна. Поэтому, если молекулярный вес одной фазы постоянный, зависимость γ_{12} от $M^{-2/3}$ должна быть прямой. Такие зависимости для межфазного натяжения между *n*-алканами и фторуглеродами ($C_{12.5}F_{27}$), а также между диметилсилоксанами и теми же фторуглеродами приведены на рис. 6.10.

Уравнение (63) позволяет сформулировать критерий совместимости. Для совместимых систем межфазное натяжение должно быть равно нулю или быть отрицательным. Таким образом, критерий совместимости

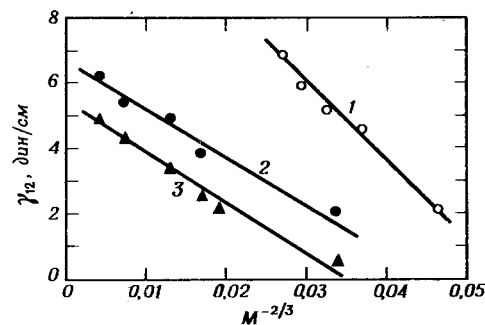


Рис. 6.10. Зависимость межфазного натяжения (при 24°С) между *n*-алканами и $C_{12.5}F_{27}$ (кривая 1) и между диметилсилоксанами и $C_{12.5}F_{27}$ (кривая 2) или C_8F_{13} (кривая 3) от $M^{-2/3}$ [128].

M — молекулярный вес алканов или диметилсилоксанов.

имеет вид

$$\frac{k_1}{M_1^{2/3}} + \frac{k_2}{M_2^{2/3}} \geq k_0. \quad (65)$$

Пределы совместимости в гомологических рядах можно рассчитать из значений k_0 . Некоторые примеры таких оценок приведены в табл. 6.9.

Таблица 6.9

Пределы совместимости, определенные по уравнению (81) [128]

Система	Предел совместимости	k_0 , дин/см
Перфторалкан — алкан	$C_6F_{14} - C_{6,5}H_{15}$	18,3
Перфторалкан — диметилсилоксан	$C_7F_{16} -$ гексаметилдисилоксан	11,0
Перфторалкан — полиизобутилен	$C_{10,5}F_{23} -$ изоктан	18,0
Полиизобутилен — диметилсилоксан	$(\bar{M}_n = 1250) -$ додекаметилпентасилоксан	5,8

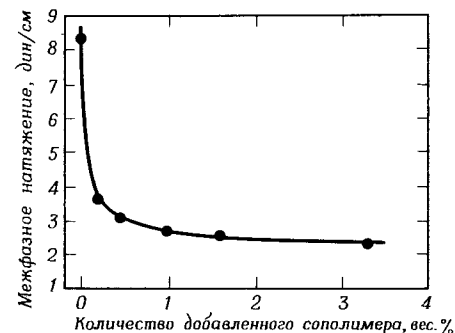
Е. Влияние добавок

Межфазное натяжение между двумя полимерами может быть понижено путем добавок, что приводит к улучшению совместимости и адгезии между фазами. Этот подход важен для технологии полимерных смесей [129] (см. том 2, гл. 12).

Важным классом таких добавок являются блок-сополимеры и привитые сополимеры с блоками того же химического строения, что и два смешиваемых полимера [129]. Привитые и блок-сополимеры типа АВ стремятся локализоваться на межфазной границе, ориентироваться и связать фазовые поверхности полимеров А и В и таким образом уменьшить межфазное натяжение и улучшить совместимость и адгезию. Обычно блок-сополимеры более эффективны, чем привитые сополимеры, поскольку они могут лучше ориентироваться. Необходимым условием эффективности добавки сополимеров является подчинение молекулярного веса блоков соотношениям, приведенным в гл. 12 тома 2.

Привитые и блок-сополимеры могут быть введены в смесь полимеров или образоваться *in situ* в смеси. Например, при перемешивании расплавов полимера А, содержащего карбоксильные группы, с полимером В, содержащим аминогруппы, в результате реакции между кислотными и основными группами может образоваться привитой или блок-сополимер АВ. В то же время, когда расплав полиамида смешивается с расплавом полиэфира, привитой или блок-сополимер поли-

Рис. 6.11. Влияние добавки сополимера полидиметилсилоксана с полиэтиленоксидом состава 60:40 на межфазное натяжение между полидиметилсилоксанами (10 300сПз) и полиэфирной жидкостью юкон 75Н (11 000сПз) при 25°C [108].



амид — полиэфир образуется в результате обменных реакций между амином и эфиром или амидом и эфиром. Для образования блок-сополимеров или привитых сополимеров могут быть использованы другие многочисленные химические реакции [129].

Рис. 6.11 показывает, что добавка блок-сополимера в количестве 1—2 вес.% достаточна для достижения максимального эффекта снижения межфазного натяжения [108]. В табл. 6.10 приведены данные, по-

Таблица 6.10

Влияние добавок на межфазное натяжение между силиконом DC-200-100 000 сСт и сополиэфирной жидкостью юкон 75-Н-14 000 [108]

Добавка (2 вес.%)	Межфазное натяжение при 25 С, дин/см	Снижение по сравнению с аддитивным значением, %
Без добавки	8,3	—
Поли(диметилсилоксан-со-этиленоксид) 60/40	2,3	72
Поли(диметилсилоксан-со-этиленоксид) 25/75	3,0	64
Поли(диметилсилоксан-со-пропиленоксид) 25/75	4,1	51
Полидиметилсилоксан с 10% карбоксильных групп в алкильных боковых цепях	3,1	63
Полидиметилсилоксан с 20% карбоксильных групп в алкильных боковых цепях	3,6	57
Полидиметилсилоксан с карбоксильными концевыми группами	4,2	49
Полидиметилсилоксан с гидроксильными концевыми группами	8,1	0
Полидиметилсилоксан с 1% аминогрупп в алкильных боковых цепях	6,0	28
Полидиметилсилоксан с 6% аминогрупп в алкильных боковых цепях	6,8	18

казывающие влияние различных блок-сополимеров и гомополимеров с разными функциональными группами на межфазное натяжение между полидиметилсилоксаном и сополимером полиэтиленоксид—полипропиленоксид [108]. Добавка блок-сополимеров полидиметилсилоксан—полиэтиленоксид и полидиметилсилоксан—полипропиленоксид снижает межфазное натяжение в этой системе на 50–60%. Наличие аминогрупп в полидиметилсилоксане менее эффективно и снижает межфазное натяжение лишь на 18–28%. Напротив, наличие гидроксильных групп в полидиметилсилоксане очень эффективно [108].

Ж. Методы оценки

Межфазное натяжение в смесях полимеров может быть оценено с достаточной точностью на основании макроскопических свойств двух фаз по уравнению для гармонического среднего. Достаточно хорошо предсказывает межфазное натяжение и теория среднего поля.

1. Уравнения для гармонического и геометрического среднего

Уравнение (44) для гармонического среднего может быть использовано для достаточно точного предсказания межфазного натяжения между полимерами исходя из поверхностного натяжения и полярности индивидуальных фаз (табл. 6.11). Как видно из данных этой таблицы, уравнение (43) для геометрического среднего не позволяет рассчитать межфазное натяжение с достаточной точностью. При расчетах приведенных в табл. 6.11 величин использованы данные табл. 6.7 по поверхностному натяжению и полярности полимеров.

Таблица 6.11

Сравнение экспериментальных и расчетных значений межфазных натяжений в полимерах при 140°C [8, 20, 22, 64]

Полимерная пара	Межфазное натяжение при 140°C, дин/см		
	эксперимент	расчет по	
		уравнению (25) для гармонического среднего	уравнению (57) для геометрического среднего
ПЭО — ПДМС	9,9	10,7	4,8
ПТМО — ПДМС	6,3	3,8	1,5
ПВА — ПДМС	7,4	8,5	3,6
ПХП — ПДМС	6,5	8,2	4,1

Продолжение таблицы 6.11

Полимерная пара	Межфазное натяжение при 140°C, дин/см		
	эксперимент	расчет по	
		уравнению (25) для гармонического среднего	уравнению (57) для геометрического среднего
ПнБМА — ПДМС	3,8	3,7	1,4
ПтБМА — ПДМС	3,3	2,9	1,2
ПХП — ПнБМА	1,6	1,7	0,9
ПХП — ПС	0,5	0,5	0,4
ПВА — ПС	3,7	2,3	1,2
ПВА — ПнБМА	2,9	2,4	1,2
ПММА — ПнБМА	1,9	2,2	1,0
ПММА — ПтБМА	2,3	3,4	1,6
ПММА — ПС	1,7	1,2	0,5
ПЭО — ПТМО	3,9	3,1	1,4
ПВА — ПТМО	4,6	2,8	1,6

* Обозначение полимеров см. в табл. 6.6 и 6.12.

Следует отметить, что уравнение для среднего гармонического дает хорошие результаты при расчете межфазных энергий между двумя полимерами или между полимерами и низкомолекулярной жидкостью (вода или органические жидкости), а уравнение для геометрического среднего лучше применять при расчетах межфазных натяжений между полимером и материалами с высокими поверхностными энергиями (металлы, окислы металлов, неорганические стекла и ртуть) [15].

Использование уравнения для гармонического среднего для анализа контактных углов и поверхностных энергий органических твердых тел рассмотрено в других публикациях [22, 62, 63, 130].

2. Теория среднего поля и решеточная теория

Теория среднего поля Хелфанда и сотр. [10–13] хорошо предсказывает величину поверхностных натяжений между полимерами. Значения параметра взаимодействия между полимерами Флори—Хаггинса обычно неизвестны, но их можно рассчитать из соотношения Гильдебранда—Скотта [108]

$$\alpha = \chi/V_r = (1/kT)(\delta_1 - \delta_2)^2, \quad (66)$$

в котором предполагается, что значения δ не зависят от температуры. В табл. 6.12 приведены значения параметров, необходимых для расчета межфазных натяжений. В табл. 6.13 представлены рассчитанные значения межфазного натяжения и толщины межфазной области, а также экспериментальные значения межфазного натяжения для некоторых полимерных пар.

Использование решеточных теорий Хелфанда [13] и Рое [14] для соответствующих оценок затруднено неопределенностью входящих в уравнения констант a , b и m [см. уравнения (56)–(59)].

Таблица 6.12

Параметры, используемые в теории среднего поля для расчета межфазного натяжения в полимерах [11]

Полимер	Сокращенное обозначение	δ , кал ^{1/2} /см ^{2/3}	Плотность, моль/см ³	$\langle R^2 \rangle^{1/2}/M^{1/2}$, 10 ⁻⁹ см/г ^{1/2}	b , Å	β , 10 ⁻⁹ см ^{1/2}
Полистирол	ПС	9,0	0,0102	6,5	6,6	2,7
Полиметилметакрилат	ПММА	9,1	0,0116	6,4	6,4	2,8
Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	ПнБМА	8,6	0,0073	5,1	6,1	2,1
Поливинилацетат	ПВА	9,5	0,0139	7,1	6,5	3,2
Полиэтилен	ПЭ	7,8	0,0305	9,5	5,0	3,6
Полихлоропрен	ПХП	8,8	0,0140	7,5	7,1	3,4
Политетраметиленоксид	ПТМО	8,6	0,0135	9,6	8,1	3,9
Полидиметилсилоксан	ПДМС	7,5	0,0132	6,7	5,8	2,7

Таблица 6.13

Сравнение экспериментальных и рассчитанных по теории среднего поля значений межфазного натяжения в полимерах [11]

Полимерная пара	Межфазное натяжение при 140°С, дин/см		Толщина межфазного слоя a_1 , Å
	эксперимент ^a	расчет по уравнению (50)	
ПЭ—ПС	5,9	4,7	15
ПЭ—ПВА	11,3	7,4	11
ПЭ—ПММА	9,7	5,1	14
ПЭ—ПнБМА	5,3	2,8	21
ПС—ПХП	0,5	0,7	88
ПС—ПВА	3,7	1,9	31
ПС—ПММА	1,7	0,3	160

Продолжение таблицы 6.13

Полимерная пара	Межфазное натяжение при 140°С, дин/см		Толщина межфазного слоя a_1 , Å
	эксперимент ^a	расчет по уравнению (50)	
ПДМС—ПВА	7,4	7,8	8
ПДМС—ПХП	6,5	4,9	14
ПДМС—ПнБМА	3,8	3,3	13
ПДМС—ПТМО	6,3	4,4	17
ПнБМА—ПВА	2,9	3,1	16
ПнБМА—ПСП	1,6	0,7	82
ПнБМА—ПММА	1,9	1,5	29

^a Экспериментальные значения взяты из работ Ву [8, 15, 20, 22, 64].

3. Таблицы данных по межфазному натяжению

В табл. 6.14 суммированы имеющиеся в литературе данные по межфазному натяжению между полимерами.

Таблица 6.14

Значение межфазного натяжения между полимерами

Полимерная пара *	Межфазное натяжение, дин/см			$-(\partial\gamma/\partial t)$, дин· см ⁻¹ · град ⁻¹	Литература ^В
	100°С	140°С	180°С		
<i>Полиэтилен с другими полимерами</i> —					
ПЭ—ПП	—	1,1	—	—	100
ПЭ-Л—ПС	6,7	5,9	5,1	0,020	20 (100)
ПЭ-Р—ПХП	4,0	3,7	3,4	0,0075	22
ПЭ-Л—ПВА	12,4	11,3	10,2	0,027	8 (9, 101)
ПЭ-Р—ПЭВА, 25 вес.% ВА	1,6	1,4	1,2	0,005	9 (101)
ПЭ-Л—ПММА	10,4	9,7	9,0	0,018	20
ПЭ-Л—ПнБМА	5,9	5,3	4,7	0,015	20
ПЭ-Р—ПИБМА	4,7	4,3	3,9	0,010	22
ПЭ-Р—ПтБМА	5,2	4,8	4,4	0,009	22
ПЭ-Р—ПЭО	10,3	9,7	9,1	0,016	9
ПЭ-Р—ПТМО	4,5	4,2	3,9	0,007	22 (9)
ПЭ-Р—ПДМС	5,2	5,1	5,0	0,002	22 (9, 131)

Продолжение таблицы 6.14

Полимерная пара ^а	Межфазное натяжение, дин/см			$-(\partial\gamma/\partial t)$, дин· см ⁻¹ · град ⁻¹	Литература ^б
	100°С	140°С	180°С		
Полипропилен с другими полимера- ми					
ПП — ПС	—	5,1	—	—	100
ПП — ПДМС	3,0	2,9	2,8	0,002	110
Полиизобутилен с другими полиме- рами					
ПИБ — ПВА ^б	8,3	7,5	6,7	0,020	8
ПИБ — ПДМС	4,4	4,2	4,0	0,006	13
Полистирол с другими полимерами					
ПС — ПХП	0,6	0,5	0,4	0,0014	22
ПС — ПВА	3,9	3,7	3,5	0,0044	22
ПС — ПММА	2,2	1,6	1,1	0,013	20
ПС — ПЭВА, 38,7 вес.% ВА	—	5,6	—	—	101
ПС — ПДМС	6,1	6,1	6,1	0,000	131
Полихлоропрен с другими полиме- рами					
ПХП — ПнБМА	1,8	1,6	1,4	0,0047	22
ПХП — ПДМС	6,7	6,5	6,3	0,0050	22
Поливинилацетат с другими поли- мерами					
ПВА — ПнБМА ^б	4,6	4,2	3,8	0,010	20
ПВА — ПДМС	7,7	7,4	7,1	0,0081	20 (9, 131)
ПВА — ПТМО	4,9	4,6	4,3	0,0081	9
ПВА — ПЭВА, 25 вес.% ВА	6,0	5,8	5,6	0,0043	9
Полиметилметакрилат с другими полимерами					
ПММА — ПнБМА ^б	2,4	2,0	1,5	0,012	20
ПММА — ПтБМА	2,5	2,3	2,1	0,005	22
Полидиметилсилоксан с другими полимерами					
ПДМС — ПнБМА	3,9	3,8	3,6	0,0037	22
ПДМС — ПтБМА	3,4	3,3	3,2	0,0025	22

Продолжение таблицы 6.14

Полимерная пара ^а	Межфазное натяжение, дин/см			$-(\partial\gamma/\partial t)$, дин· см ⁻¹ · град ⁻¹	Литература ^б
	100°С	140°С	180°С		
ПДМС — ПЭО	10,2	9,9	9,6	0,0078	9
ПДМС — ПТМО	6,3	6,3	6,9	0,0012	22 (9)
Полиэфир с другими полимерами					
ПЭО — ПЭВА, 25 вес.% ВА	6,0	5,8	5,6	0,0045	9
ПЭО — ППМО	4,1	3,9	3,7	0,0051	9
ПТМО — ПЭВА, 25 вес.% ВА	1,3	1,2	1,1	0,0028	9

^а ПХП — полихлоропрен, ПДМС — полидиметилсилоксан, ПЭ — полиэтилен, ПЭ-Р — разветвленный ПЭ, ПЭ-Л — линейный ПЭ, ПЭО — полиэтиленоксид, ПЭВА — поли(этилен-со-винилацетат), ПИБ — полиизобутилен, ПММА — полиметилметакрилат, ПнБМА — поли-*n*-бутилметакрилат, ПИБМА — полиизобутилметакрилат, ПтБМА — поли-*трет*-бутилметакрилат, ПП — полипропилен, ПС — полистирол, ПТМО — политетраметилениоксид, или политетрагидрофуран, ПВА — поливинилацетат.

^б См. также рис. 6.9.

^в Первым указан литературный источник, из которого заимствованы приведенные результаты. В скобках дана дополнительная литература.

IV. АДГЕЗИЯ МЕЖДУ ПОЛИМЕРАМИ

А. Основные концепции

Адгезия означает соединение двух различных тел, а аутогезия или когезия означает соединение двух идентичных тел. Если адгезионное соединение разрушается при малых напряжениях, про такие соединения говорят, что у него «плохая адгезия». Однако такое заключение может быть и ошибочным, поскольку это разрушение может быть не адгезионным (межфазным), а может иметь когезионный или смешанный характер. Тщательное исследование локализации разрушения очень важно для определения слабых зон в структуре.

Как следует из уравнения (38), свободная энергия, необходимая для обратимого равновесного отделения одной фазы от другой на бесконечно большое расстояние при постоянных T и P , представляет собой работу адгезии. Отношение максимальной силы к единице поверхности при таком процессе является величиной идеальной адгезионной прочностью σ^a , которая связана с работой адгезии W_a соотношением [132]

$$\sigma^a = [16/9 (3)^{1/2}] (W_a/z_0), \quad (67)$$

где z_0 — равновесное расстояние между двумя фазами.

Обычно для полимеров $W_a = 50$ эрг/см² и $z_0 = 5$ Å, поэтому расчетная величина адгезионной прочности составляет 1050 кг/см², что по крайней мере на порядок больше, чем обычно наблюдается на практике.

Это показывает, что при совершенном молекулярном контакте двух фаз наличия одних лишь вандерваальсовых сил достаточно для достижения высокой адгезионной прочности. Однако добиться такого совершенного молекулярного контакта на практике трудно.

Предложено несколько теорий адгезии. Вокруг них было много споров, связанных, вероятно, с переоценкой их достоинств [133]. В большинстве теорий рассматривается образование адгезионной связи. Однако, как будет видно из дальнейшего изложения, прочность адгезионной связи зависит не только от степени адгезионной связанности, но также и от общего отклика материала на механическое воздействие.

Хотя в каждой теории утверждается, что она объясняет явление адгезии, в действительности же любая из предложенных теорий имеет дело лишь с одним определенным аспектом сложного явления. Таким образом, объединенная теория была бы более корректной и полезной. Первой стадией образования адгезионной связи является образование межфазного контакта путем смачивания. На второй стадии образование связи продолжается в результате взаимной диффузии и (или) химического связывания. Механическая прочность адгезионной связи определяется протяженностью межфазного контакта, размером дефектов и величиной необратимых деформаций в зоне разрушения, которая в свою очередь зависит от вязкоупругих свойств фаз в массе, межфазного химического связывания и взаимодиффузии.

Б. Теория адгезии, основанная на рассмотрении разрушения

Расхождение между идеальной адгезионной прочностью и достигаемой на практике обусловлено тем, что в действительности процесс разрушения необратим, и тем, что в межфазной зоне и в массе фаз всегда существуют дефекты (микротрещины). Теория Гриффитса—Ирвина [136] когезионного разрушения была распространена и на адгезионное разрушение [134, 135]. Прочность адгезионной связи определяется размером дефекта и энергией, рассеиваемой в процессе необратимой деформации, сопровождающей процесс разрушения, т.е. [135]

$$f = k(E\xi/d)^{1/2}, \quad (68)$$

где f — напряжение разрушения, k — константа, равная $(4/\pi)^{1/2}$, E — модуль упругости, d — протяженность трещины (дефекта) и ξ — энергия разрушения, т.е. общая работа, отнесенная на единицу поверхности разрушения, которая запасается в виде свободной поверхностной энергии или рассеивается за счет необратимых процессов, таких, как пластическая деформация, световое излучение или электрический разряд. Таким образом,

$$\xi = W_a + \psi, \quad (69)$$

где W_a — работа адгезии [уравнение (38)] и ψ — общая работа необратимых процессов. Обычно ψ на несколько порядков величины больше, чем W_a , т.е. они находятся в соотношении 10^5 к 10^2 эрг/см² [137, 138], и потому

$$\xi \approx \psi. \quad (70)$$

Кроме того, можно представить себе, что адгезионная связь обратимо разделена по межфазной границе, если она помещена в жидкость или пар, которые способны диффундировать к межфазной границе и аккумулироваться на ней. В этом случае величиной ψ можно пренебречь, и потому для энергии разрушения имеем [139]

$$\xi \approx W_a = \gamma_{1w} = \gamma_{2w} - \gamma_{12} \leq 0, \quad (71)$$

где индексы 1, 2 и w относятся к фазам 1, 2 и к жидкости соответственно.

Для некоторых адгезионных связей величину ξ удастся измерить [138]. В общем случае ξ зависит от скорости разрушения и температуры. При низких скоростях имеем когезионный характер разрушения, а при высоких скоростях наблюдается адгезионное разрушение [140]. Для адгезионной прочности при различных скоростях и температурах можно построить обобщенную кривую, если использовать фактор приведения ВЛФ [140]

$$a_T = -17,4(T - T_g)/(52 + T - T_g), \quad (72)$$

где a_T — фактор приведения, T — температура, T_g — температура стеклования. Такая обобщенная кривая показана на рис. 6.12.

Для разработки критерия разрушения вязкоупругих адгезивов было предложено использовать обобщение теории Гриффитса—Ирвина, сделанное Ривлином и Томасом [142]. Согласно этому обобщению, энергия разрушения равна [142]

$$\xi = (\pi/\lambda^{1/2})(c/2)W_b \quad \text{для простого растяжения,} \quad (73)$$

$$\xi = h_0 W_b \quad \text{для чистого сдвига,} \quad (74)$$

$$\xi = P/h_0 \quad \text{для отслаивания.} \quad (75)$$

В этих уравнениях ξ — энергия разрушения, λ — деформация при разрушении, c — длина трещины, W_b — энергия деформации на единицу объема при разрушении, h_0 — исходная толщина адгезионного слоя и P — сила отслаивания на единицу ширины. Эти критерии были использованы для анализа адгезии мягких вязкоупругих адгезивов на жестких субстратах [142].

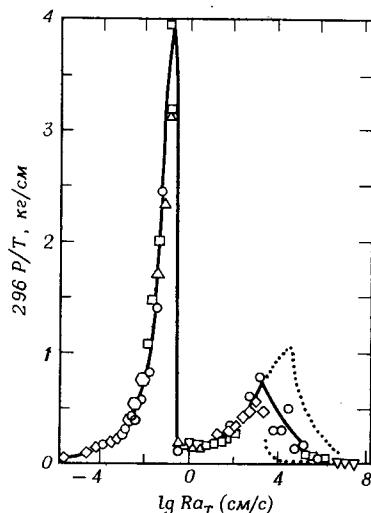


Рис. 6.12. Обобщенная зависимость силы отслаивания P от скорости отслаивания R , приведенная к 23°C , для полимера А, который нанесен на субстрат майлар [140].

Пунктирная кривая соответствует максимальным значениям при неравномерном отслаивании.

В. Теория слабого граничного слоя

Эта теория [143] исходит из предположения, что а) «совершенное» адгезионное соединение никогда не разрушается по межфазной границе и б) разрушение обычно происходит когезионно в слабом граничном слое, который может находиться вблизи межфазной границы. Первое утверждение неоднократно опровергалось и приводились доказательства существования разрушения по межфазной границе [135]. Второе утверждение для некоторых случаев представляется сомнительным, так как имеются многочисленные примеры, подтверждающие эти сомнения [143, 144]. Однако систематические исследования прочности слабых граничных слоев, расположенных между двумя прочными фазами, показывают, что вязкость разрушения такой сэндвичевой структуры в основном определяется прочной фазой до тех пор, пока толщина слабого граничного слоя превышает 1 мкм. Однако при этом значении толщины граничного слоя вязкость разрушения уменьшается примерно на 85% [145]. Эти результаты подвергают сомнению многие выводы предыдущих исследований, основанных на концепции слабого граничного слоя.

Для определения местонахождения разрушения успешно используются следующие методы: электронная спектроскопия для химического анализа, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием для анализа отраженного или ослабленного отраженного рассеяния, а также измерение контактного угла.

Г. Теория адгезии, основанная на рассмотрении смачиваемости

Эта теория [64, 146—153] основана на представлении о том, что а) одних вандерваальсовых сил вполне достаточно для образования сильной адгезионной связи при наличии молекулярных контактов и б) степень межфазного контакта и соответственно адгезионная прочность определяются энергией смачивания. Несомненно, что эти предположения действительно существенны, однако они не могут служить универсальными критериями ввиду гипотезы о кинетике смачивания и наличии слабых граничных слоев, которые не позволяют сделать однозначного вывода.

Предполагается, что движущей силой смачивания является коэффициент растекания [64]

$$\lambda_{12} = \gamma_2 - \gamma_1 - \gamma_{12}, \quad (76)$$

где λ_{12} — коэффициент растекания фазы 1 по фазе 2. Если размер несмоченной межфазной области d связан с λ_{12} соотношением

$$d = d_0 [1 - (\lambda_{12}/\gamma_2)]^n, \quad (77)$$

в котором d_0 и n — положительные константы, то из уравнения (68) получаем следующее выражение:

$$f = k [E \xi / d_0]^{1/2} [1 - (\lambda_{12}/\gamma_2)]^{-n/2}. \quad (78)$$

Таким образом, адгезионная прочность прямо связана со смачиваемостью. Однако следует отметить, что механические свойства системы (E и ξ) при этом также играют важную роль.

Зависимость адгезионной прочности данной фазы по отношению к другой фазе от поверхностного натяжения второй фазы выражается прямой линией, как показано на рис. 6.13. Если E и ξ подобны, а γ_{12} относительно мала, то такая линейность означает, что n примерно равно 2. Это заключение подтверждается также тем, что зависимость адгезионной прочности от межфазного натяжения для этой системы также прямолинейна (рис. 6.14).

Согласно уравнению для гармонического среднего, коэффициент растекания может быть выражен соотношением [64]

$$\lambda_{12} = 4 \{ [\gamma_1^d \gamma_2^d / (\gamma_1^d + \gamma_2^d)] + [\gamma_1^p \gamma_2^p / (\gamma_1^p + \gamma_2^p)] - (\gamma_1/2) \}, \quad (79)$$

в котором $\gamma_j = \gamma_j^d + \gamma_j^p$. Было показано, что для данного набора значений γ_1 и γ_2 величина λ_{12} имеет максимум при соотношении $\gamma_1^p/\gamma_1 = \gamma_2^p/\gamma_2$. Таким образом, при прочих равных условиях адгезии благоприятствует близкая полярность двух фаз [64]. Табл. 6.15 демонстрирует корреля-

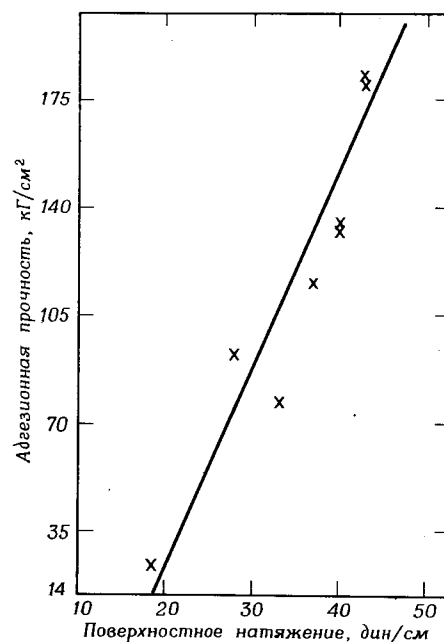


Рис. 6.13. Зависимость адгезионной прочности от поверхностного натяжения для различных полимеров с эпоксидным адгезивом [153].

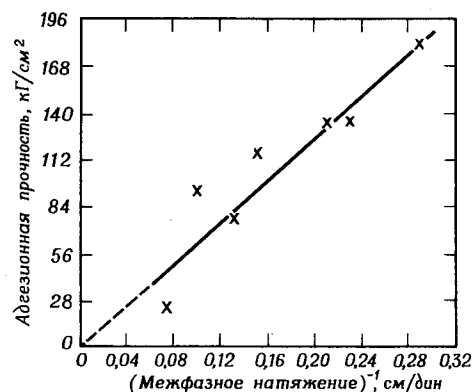


Рис. 6.14. Зависимость адгезионной прочности от межфазного натяжения ($1/\gamma_{12}$) [153].

Таблица 6.15

Соотношение между коэффициентом растекания и адгезией для некоторых пар полимеров [64]

Полимерная пара ^а	Коэффициент растекания ^б λ при 140°С, эрг/см ²	Работа адгезии W_d , при 140°С, эрг/см ²	Адгезия ^в
ПММА — ПЭ-Л	- 6,5	51,1	Плохая
ПММА — ПС	- 1,6	62,4	Плохая
ПВА — ПС	- 0,2	57,0	Прекрасная
ПВА — ПнБМА	+ 1,6	49,8	Прекрасная
ПММА — ПнБМА	+ 6,0	54,2	Хорошая
ПХП — ПДМС	+ 12,0	40,8	Хорошая

^а Обозначения полимеров см. в табл. 6.6.
^б Приведены наибольшие значения коэффициентов λ_{12} и λ_{21} для температуры контакта 140°С.
^в Полимеры приведены в контакт при 140°С. Адгезия оценивалась качественно при комнатной температуре.

цию между λ_{12} и адгезией [64]. Аналогичные корреляции были обнаружены для покрытий [130].

Скорость смачивания межфазных пустот может быть выражена экспоненциальной зависимостью

$$d = d_{\infty} (1 - \alpha e^{-t/\tau})^{-2}, \quad (80)$$

в которой d — размер межфазных пустот в момент времени t , d_{∞} — то же через бесконечно большое время, а α и τ — численные константы. Тогда из уравнения (68) получаем

$$(f_{\infty} - f_0)/(f_{\infty} - f) = e^{t/\tau}, \quad (81)$$

где f — адгезионная прочность в момент времени t , f_{∞} — то же через бесконечно большое время, f_0 — то же в нулевой момент времени, а τ — время запаздывания. Таким образом, скорость увеличения адгезии следует кинетическому закону первого порядка. Зависимости $\lg[(f_{\infty} - f_0)/(f_{\infty} - f)]$ от времени t прямолинейны [154, 155] (рис. 6.15), что подтверждает применимость уравнения (81), которое было получено на основе другого подхода [155].

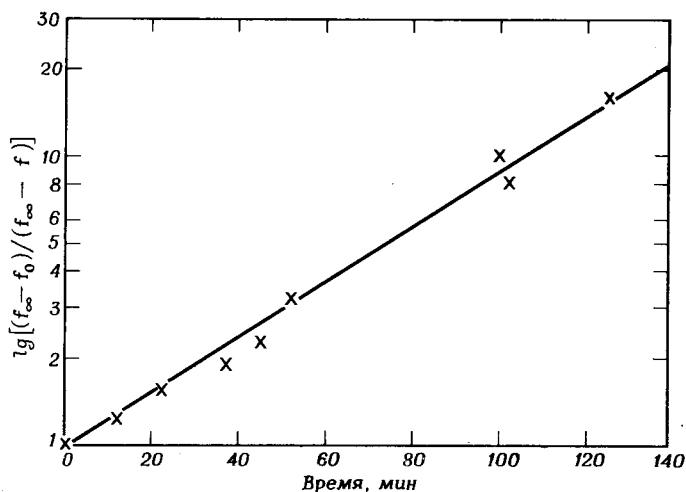


Рис. 6.15. Скорость увеличения адгезионной прочности [154].

Величина f_{∞} характеризует адгезионную прочность при бесконечно большом времени, f_0 — в нулевой момент времени и f — в момент времени t .

Д. Диффузионная теория адгезии

В этой теории, предложенной Воюцким [156, 157], предполагается, что а) для достижения хорошей адгезии необходима диффузия полимерных цепей через межфазную область и б) одних лишь молекулярных контактов в межфазной области недостаточно для образования прочных адгезионных связей [156, 158—161]. Относительно того, достаточно одних лишь вандерваальсовых сил для образования прочного адгезионного соединения или для этого необходимо наличие взаимодиффузии, имеются противоречивые мнения и ведется полемика [158—161].

Несмотря на эту полемику, диффузионная концепция является несомненно полезной, поскольку взаимодиффузия полимерных цепей может, естественно, повысить механическую прочность межфазной зоны. Вряд ли есть основания сомневаться в практической полезности такого подхода, особенно если вспомнить, что полного смачивания достичь нелегко.

Прямые экспериментальные доказательства взаимодиффузии полимеров довольно скудны. Они включают исследования с помощью меченых атомов и электронно-микроскопические наблюдения [163, 164].

Для появления взаимодиффузии необходимо наличие совместимости, а большинство полимерных пар несовместимо [125]. Однако статистико-термодинамические теории предсказывают, что в межфазном слое вследствие минимизации межфазной энергии будет наблю-

даться определенная взаимодиффузия сегментов полимеров [10—14]. Толщина диффузионного межфазного слоя определяется уравнениями (51), (57) и (59), в которых фигурирует параметр χ . С увеличением совместимости (χ уменьшается) степень взаимопроникновения также возрастает (т.е. возрастает толщина межфазного слоя). Согласно уравнению (66), значение χ пропорционально квадрату разности параметров растворимости. Установлено [165, 166], что адгезионная прочность между полимерами уменьшается с увеличением различия в параметрах растворимости двух фаз, как это показано на рис. 6.16.

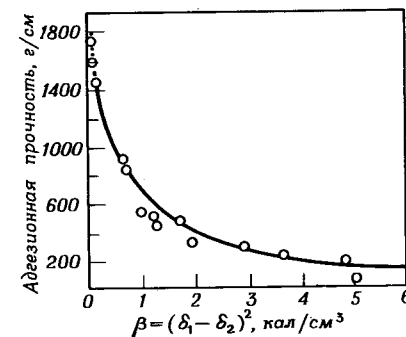
Аналогичные соотношения между адгезионной прочностью, межфазным натяжением и параметром растворимости предсказывает также теория адгезии, основанная на рассмотрении смачиваемости. Как видно из уравнений (50) и (66), близкие значения параметров растворимости минимизируют межфазное натяжение и таким путем увеличивают движущую силу смачивания и адгезионную прочность. Таким образом, как диффузионная теория, так и теория смачивания приводят к одинаковым выводам.

Кинетика образования адгезионной связи по диффузионному механизму выражается соотношением

$$f = 5,55 v [(2 \rho_1 / M_1)^{2/3} D_1^{1/2} + (2 \rho_2 / M_2)^{2/3} D_2^{1/2}] v t^{(1-\beta)/2}, \quad (82)$$

где f — адгезионная прочность в момент t , v — частотный фактор, ρ — плотность, M — молекулярный вес, D — константа диффузии, v — скорость разделения адгезионной связи, β — константа, а индексы 1 и 2 относятся к соответствующим фазам.

Уравнение (82) предсказывает, что адгезионная прочность возрастает с увеличением времени контакта, с уменьшением молекулярного веса и увеличением скорости измерения, что было подтверждено качественным путем [156]. Однако и теория, основанная на смачиваемости, также предсказывает аналогичные соотношения [159]. Действительно, энергии активации диффузионного процесса и процесса течения очень

Рис. 6.16. Зависимость адгезионной прочности от разности параметров растворимости δ [156].

близки и составляют около 3 ккал/моль [159], хотя молекулярные механизмы этих процессов различны.

Очевидно, что прежде, чем начнется диффузия, необходимо образование контакта. Поэтому образование адгезионной связи может происходить в две стадии: первая стадия включает смачивание и возникновение межфазного контакта, а на второй стадии наблюдается взаимодиффузия и образование диффузионной межфазной границы. Рис. 6.17 показывает, что адгезионная прочность продолжает возрастать и после возникновения межфазного контакта, свидетельствуя о том, что взаимодиффузия увеличивает адгезионную прочность соединения.

Уравнение (82) предсказывает, что зависимость $\lg f$ от $\lg t$ должна быть прямолинейной с наклоном, равным $(1 - \beta)/2$. Было установлено, что такая зависимость действительно наблюдается, а коэффициент β равен 1/2. Для многих систем скорость образования адгезионного соединения может быть выражена степенным законом

$$f = at^b, \quad (83)$$

где f — адгезионная прочность в момент времени t , a — константа, b — константа порядка $1/5$ — $1/4$.

Эмпирически установлено, что адгезионная прочность возрастает с увеличением приложенного давления при образовании адгезионной связи. Однако диффузионный процесс не должен зависеть от давления. Объяснение может состоять в том, что приложенное давление способствует образованию межфазного контакта, что приводит к увеличению межфазной поверхности, в которой происходит взаимодиффузия.

Хотя уравнение (82) предсказывает, что скорость образования адгезионного соединения увеличивается с уменьшением молекулярного веса, однако конечная прочность адгезионной связи должна быть больше для

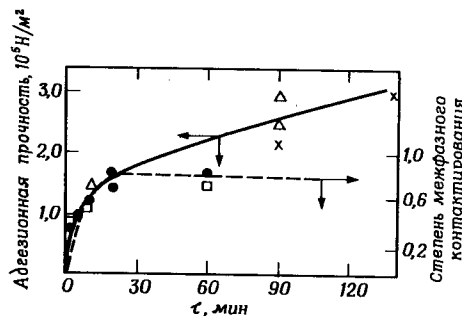


Рис. 6.17. Соотношение между адгезионной прочностью, степенью межфазного контактирования и временем контактирования для аутогезии сополимера СКН-40 [158].

полимеров большего молекулярного веса, поскольку с увеличением молекулярного веса механическая прочность материала возрастает. Однако полученные в этой области экспериментальные результаты ненадежны.

Е. Химическая теория адгезии

Химическая теория адгезии [168—170] исходит из того, что энергия химической связи обычно составляет около 80 ккал/моль, в то время как энергия вандерваальсова взаимодействия всего 2,5 ккал/моль, и поэтому естественно, что образование химических связей в поле межфазного контакта будет эффективно способствовать адгезии. Тот факт, что наличие химической связи в огромной степени увеличивает адгезионную прочность, был доказан экспериментально [171]. Было установлено, что в результате образования химической связи адгезионная прочность возрастает примерно в 35 раз по сравнению с вандерваальсовым взаимодействием, что соответствует соотношению между энергиями этих связей.

Хорошо известно, что образование межфазных химических связей наблюдается при добавке таких соединений, как силаны [172], титанаты [173] и комплексы хрома [174]. Функциональные группы с высокой реакционной способностью — карбоксильные [175, 176], аминные [170], амидные [176], гидроксильные [176], эпоксидные [176] и изоцианатные — способствуют адгезии на различных субстратах.

Адгезионная прочность возрастает с увеличением числа функциональных групп, что может быть выражено следующей зависимостью [177]:

$$f = kC^n, \quad (84)$$

где f — адгезионная прочность, C — концентрация функциональных групп, k и n — положительные константы, причем константа n составляет около 0,6 [177]. Однако избыток функциональных групп может привести к уменьшению адгезионной прочности.

Особенно эффективными промоторами адгезии являются аминогруппы [170]. Наличие химических связей между полимером, содержащим аминогруппы, и ароматической полиэфирной смолой при образовании адгезионного соединения между ними было доказано экспериментально [170]. На межфазной поверхности происходят обменные реакции между аминогруппами и ароматическими эфирными группами, что приводит к прививке полиэфирной смолы на полимер с аминными группами. Такие обменные межфазные реакции встречаются довольно часто [170].

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этой главе проанализирована связь межфазной энергии со структурой. Межфазные области между полимерами являются диффузными, так как наблюдается взаимопроникновение сегментов полимерных цепей вследствие необходимости минимизации свободной энергии. Проведен анализ различных факторов, способствующих образованию и разрушению адгезионных связей. Более детально эти вопросы предполагается рассмотреть в публикации [91].

ЛИТЕРАТУРА

1. Newman S., Polym. Plast. Technol. Eng., **2**, 67 (1974).
2. Van Oene H., J. Colloid Interface Sci., **40**, 448 (1972).
3. McMaster L.P., Adv. Chem. Ser., **142**, 43 (1975).
4. Keskkula H., Appl. Polym. Symp., **15**, 51 (1970).
5. Kenney J.F., in: "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", L.H. Sperling, ed., Plenum, New York, 1974, pp. 117—140.
6. Keskkula H., Turley S.G., Boyer R.F., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 351 (1971).
7. Matsuo M., Nozaki C., Jyo Y., Polym. Eng. Sci., **9**(3), 197 (1969).
8. Wu S., J. Colloid Interface Sci., **31**, 153 (1969).
9. Roe R.J., J. Colloid Interface Sci., **31**, 228 (1969).
10. Helfand E., Tagami Y., J. Polym. Sci., **B9**, 741 (1971); J. Chem. Phys., **56**, 3592 (1972).
11. Helfand E., Sapse A.M., J. Chem. Phys., **62**, 1327 (1975).
12. Helfand E., Acc. Chem. Res., **8**, 295 (1975).
13. Helfand E., J. Chem. Phys., **63**, 2192 (1975).
14. Roe R.J., J. Chem. Phys., **62**, 490 (1975).
15. Wu S., J. Macromol. Sci., **C10**, 1, Marcel Dekker, Inc., New York (1974).
16. Pitzer K.S., Brewer L., Thermodynamics, 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1961.
17. Guggenheim E.A., J. Chem. Phys., **13**, 253 (1945).
18. Reidel L., Chem. Ing. Tech., **27**, 209 (1955).
19. Padday J.F., in: "Surface and Colloid Science", E. Matijevic, ed., Vol. 1, Wiley (Interscience), New York, 1969, pp. 39—99.
20. Wu S., J. Phys. Chem., **74**, 632 (1970).
21. Roe R.J., J. Phys. Chem., **72**, 2013 (1968).
22. Wu S., J. Polym. Sci., **C34**, 19 (1971).
23. Dettre R.H., Johnson R.E., Jr., J. Colloid Interface Sci., **31**, 568 (1969).
24. Macleod D.B., Trans. Faraday Soc., **19**, 38 (1923).
25. Fergusson A., Kennedy S.J., Trans. Faraday Soc., **32**, 1474 (1936).
26. Wright F., J. Appl. Chem., **11**, 193 (1961).
27. Sugden S., J. Chem. Soc., **125**, 32 (1924).
28. Quayle O.R., Chem. Rev., **53**, 439 (1953).
29. Eötvös R., Ann. Phys., **27**, 448 (1886).
30. Partington J.R., Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. 2, Longmans, Green, New York, 1951, pp. 140—141.
31. Fox T.G., Flory P.J., J. Appl. Phys., **21**, 581 (1959).
32. Fox T.G., Flory P.J., J. Polym. Sci., **14**, 315 (1954).
33. Fox T.G., Loshaek S., J. Polym. Sci., **15**, 371 (1955).

34. Ueberreiter K., Kanig G., Z. Naturforsch., **A6**, 551 (1955).
35. Boyer R., Rubber Chem. Technol., **36**, 1303 (1963).
36. Martin J.R., Johnson J.F., and Cooper A.R., J. Macromol. Sci., **C8**, 57 (1972).
37. Phillips M.C., Riddiford A.C., J. Colloid Interface Sci., **22**, 149 (1966).
38. Dettre R.H., Johnson R.E., Jr., J. Phys. Chem., **71**, 1529 (1967).
39. Hata T., Kobunshi (Jpn), **17**, 594 (1968).
40. Edwards H., J. Appl. Polym. Sci., **12**, 2213 (1968).
41. LeGrand D.G., Gaines G.L. Jr., J. Colloid Interface Sci., **31**, 162 (1969).
42. LeGrand D.G., Gaines G.L. Jr., J. Colloid Interface Sci., **42**, 181 (1973).
43. Wu S., to be published.
44. Bender G.W., LeGrand D.G., Gaines G.L. Jr., Macromolecules, **2**, 681 (1969).
45. Rastogi A.K., Pierre L.E. St., J. Colloid Interface Sci., **35**, 16 (1971).
46. Geil P.H., Polymer Single Crystals. Krieger Publ. Huntington, New York, 1973.
Есть перевод 1-го издания: Джейл Ф., Полимерные монокристаллы, Л., Химия, 1968.
47. Вундерлих Б., Физика макромолекул, т. 1, Мир, М., 1973.
48. Schonhorn H., Ryan F.W., J. Phys. Chem., **70**, 3811 (1966).
49. Schonhorn H., J. Polym. Sci., **B5**, 919 (1967).
50. Schonhorn H., Macromolecules, **1**, 145 (1968).
51. Schonhorn H., Ryan F.W., J. Polym. Sci., **6**, 231 (1968).
52. Schonhorn H., Ryan F.W., Adv. Chem. Ser., **87**, 140 (1968).
53. Schonhorn H., Ryan F.W., J. Polym. Sci., **7**, 105 (1969).
54. Hara K., and Schonhorn H., J. Adhes., **2**, 100 (1970).
55. Frisch H.L., Schonhorn H., Kwei T.K., J. Elastoplast., **3**, 214 (1971).
56. Fitchmun D.R., Newman S., J. Polym. Sci., **7**, 301 (1969).
57. Fitchmun D.R., Newman S., J. Polym. Sci., **A-28**, 1545 (1970).
58. Gray D.G., J. Polym. Sci., **B12**, 509 (1974).
59. Zisman W.A., Adv. Chem. Ser., **43**, 1 (1964); also in: "Adhesion and Cohesion", P. Weiss, ed., Elsevier, Amsterdam, 1962, pp. 176—208.
60. Shafirin E.G., in: "Polymer Handbook", J. Brandrup and E. H. Immergut, eds., 2nd ed., Wiley Interscience, 1975.
61. Wu S., J. Phys. Chem., **72**, 3332 (1968).
62. Wu S., Brzozowski K.J., J. Colloid Interface Sci., **37**, 686 (1971).
63. El-Shimi A.E., Goddard E.D., J. Colloid Interface Sci., **48**, 242 (1974), **48**, 249 (1974).
64. Wu S., J. Adhes., **5**, 39 (1973); also in: "Recent Advances in Adhesion", L.H. Lee, ed., Gordon and Breach, New York, 1973, pp. 45—63.
65. Owens D.K., Wendt R.C., J. Appl. Polym. Sci., **13**, 1741 (1969).
66. Kaelble D.H., J. Adhes., **2**, 66 (1970).
67. Kaelble D.H., Uy K.C., J. Adhes., **2**, 50 (1970).
68. Sherriff M., J. Adhes., **7**, 257 (1976).
69. Rastogi A.K., Pierre L.E., St., J. Colloid Interface Sci., **31**, 168 (1969).
70. Belton J.W., Evans M.G., Trans. Faraday Soc., **41**, 1 (1945); see Hansen R.S., Sogor L., J. Colloid Interface Sci., **40**, 424 (1972).
71. Prigogine I., Marechal J., J. Colloid Sci., **7**, 122 (1952).
72. Gaines G.L., Jr., J. Phys. Chem., **73**, 3143 (1969).
73. Gaines G.L., J. Polym. Sci., **A-27**, 1379 (1969).
74. Gaines G.L., Jr., J. Polym. Sci., **A-29**, 1333 (1971); **10**, 1529 (1972).
75. LeGrand D.G., Geines G.L., Jr., J. Polym. Sci., **C-34**, 45 (1971).
76. Kendrick T.C., Kingston B.M., Lloyd N.C., Owen M.J., J. Colloid Interface Sci., **24**, 135 (1967).

77. Allan A. J. G., *J. Colloid Sci.*, **14**, 206 (1959).
78. Owens D. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 1465 (1964); **14**, 185 (1970).
79. Jarvis N. L., Fox R. B., Zisman W. A., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 317 (1964); Bowers R. C., Jarvis N. L., Zisman W. A., I. E. C. Prod. Res. Develop., **4**, 86 (1965).
80. LeGrand D. G., Gaines G. L., Jr., *Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc.*, **11**(2), 442 (1970).
81. Gaines G. L., Jr., Bender G. W., *Macromolecules*, **5**, 82 (1972).
82. Azrak R. G., *J. Colloid Interface Sci.*, **47**, 779 (1974).
83. Tamai Y., Tanaka S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 297 (1967).
84. Cuthrell R. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1495 (1967); **12**, 1263 (1968).
85. Jenckel E., Teege E., Hinrichs W., *Kolloid Z.*, **129**, 19 (1952).
86. Barriaut R. J., Gronholz L. F., *J. Polym. Sci.*, **18**, 3933 (1955).
87. Elby R. K., *J. Appl. Phys.*, **35**, 2720 (1964).
88. Hildebrand J. H., Scott R. L., *Solubility of Nonelectrolytes*. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1950.
89. Beerbower A., *J. Colloid Interface Sci.*, **35**, 126 (1971).
90. Becher P., *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 291 (1972).
91. Wu S., to be published.
92. Small P. A., *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
93. Roe R. J., *J. Phys. Chem.*, **69**, 2809 (1965).
94. Prigogine I. (with Bellemans A. and Mathot V.), *The Molecular Theory of Solutions*, Chapter 16, North-Holland Publ., Amsterdam, and Wiley (Interscience), New York, 1957.
95. Roe R. J., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **56**, 819 (1966).
96. Patterson D., Rastogi A. K., *J. Phys. Chem.*, **74**, 1067 (1970).
97. Siow K. S., Patterson D., *Macromolecules*, **4**, 26 (1971).
98. Dettre R. H., Johnson R. E., Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 367 (1966).
99. Schonhorn H., Sharpe L. H., *J. Polym. Sci.*, **B3**, 235 (1965).
100. Oda Y., Hata T., *Preprints Annu. Meeting High Polym. Soc. Jpn.* 17th, May, p. 267 (1968).
101. Oda Y., Hata T., *Preprints, Symp. Adhes. and Adhesives*, 6th, Osaka, Jpn., June, p. 69 (1968).
102. LeGrand D. G., Gaines G. L., Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **31**, 162 (1969).
103. Bender G. W., Gaines G. L., Jr., *Macromolecules*, **3**, 128 (1970).
104. Lau W. Y., Burns C. M., *Surface Sci.*, **30**, 478 (1972).
105. Lau W. Y., Burns C. M., *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 295 (1973).
106. Lau W. Y., Burns C. M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 431 (1974).
107. Schonhorn H., Ryan F. W., Sharpe L. H., *J. Polym. Sci.*, **A-24**, 538 (1966).
108. Patterson H. T., Hu K. H., Grindstaff T. H., *J. Polym. Sci.*, **C-34**, 31 (1971).
109. Hybart F. J., White T. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 118 (1960).
110. Ogata N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 212 (1960).
111. Fox H. W., Taylor P. W., Zisman W. A., *Ind. End. Chem.*, **39**, 1401 (1947).
112. Hata T., Hyomen (Surface Jpn.), **6**, 659 (1968).
113. Antonow G., *J. Chim. Phys.*, **5**, 372 (1907).
114. Antonoff G., *J. Phys. Chem.*, **46**, 497 (1942).
115. Antonoff G., Chanin M., Hecht M., *J. Phys. Chem.*, **46**, 492 (1942).
116. Donahue D. J., Bartell F. B., *J. Phys. Chem.*, **56**, 480 (1952).
117. Girifalco L. A., Good R. J., *J. Phys. Chem.*, **61**, 904 (1957).
118. Good R. J., Girifalco L. A., Kraus G., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1418 (1958).
119. Good R. J., Girifalco L. A., *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1960).
120. Good R. J., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 74 (1964).

121. Good R. J., Elbing E., *Ind. End. Chem.*, **62**, 54 (1970).
122. Hansen C. M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **8**, 2 (1969).
123. Hansen C. M., Beerbower A. in: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 2nd ed., Suppl. Vol., Wiley, New York, 1971, pp. 889 ff.
124. Fowkes F. M., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 99 (1964).
125. Krause S., *J. Macromol. Sci.*, **C7** (2), 251 (1972).
126. Flory P. J., *J. Chem. Phys.*, **10**, 51 (1942).
127. Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Chapter 12, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
128. LeGrand D. G., Gaines G. L., Jr., *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 272 (1975).
129. Gaylord N. G., *Adv. Chem. Ser.*, **142**, 76 (1975).
130. Gordon D. J., Colquhoun J. A., *Adhesive Age* (June), p. 21 (1976).
131. Kitazaki Y., Hata T., *Preprints Annu. Meeting High. Polym. Soc. Jpn.*, 18th, May, p. 478 (1969).
132. Good R. J., in: "Treatise on Adhesion and Adhesives", R. L. Patrick, ed., Vol. 1, Dekker, New York, 1967, pp. 9—68.
133. Huntsbergen J. R., in: "Treatise on Adhesion and Adhesives", R. L. Patrick, ed., Vol. 1, Dekker, New York, 1967, pp. 119—150.
134. Williams M. L., in: "Recent Advances in Adhesion", L. H. Lee, ed., Gordon and Breach, New York, 1973, pp. 381—422.
135. Good R. J., in: "Recent Advances in Adhesion", L. H. Lee, ed., Gordon and Breach, New York, 1973, pp. 357—380.
136. Griffith A. A., *Trans. Roy. Soc. London Phil.*, **A221**, 163 (1920); Irwin G. R., in: "Structural Mechanics", Goodier J. N. and Hoff N. J., eds., Pergamon, Oxford, 1960, pp. 557—594.
137. Andrews E. H., "Fracture in Polymers", Amer. Elsevier, New York, 1968.
138. Mostovoy S., Ripling E. J., Bersch C. F., *J. Adhes.*, **3**, 125, 145 (1971).
139. Kachle D. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1869 (1974).
140. Gent A. N., Petrich R. P., *Proc. Roy. Soc. London*, **A310**, 433 (1969).
141. Gent A. N., *J. Polym. Sci.*, **A29**, 283 (1971); Rivlin R. S., Thomas A. G., *J. Polym. Sci.*, **10**, 291 (1953).
142. Gent A. N., Kinloch A. J., *J. Polym. Sci.*, **A-29**, 659 (1971).
143. Bickerman J. J., *The Science of Adhesive Joints*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1968.
144. Schonhorn H., Hansen R. H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1461 (1967); **23**, 1231 (1968); Schonhorn H., Ryan F. W., **18**, 235 (1974); *J. Polym. Sci.*, **7**, 105 (1969).
145. Robertson R. E., *J. Adhes.*, **7**, 121 (1975).
146. Sharpe L. H., Schonhorn H., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 189 (1964).
147. Zisman W. A., *Adv. Chem. Ser.*, **43**, 1 (1964); *Ind. Eng. Chem.*, **55**, 18 (1963); *J. Paint Technol.*, **44** (564), 42 (1972).
148. Kitazaki Y., Hata T., in: "Recent Advances in Adhesion", (Lee L. H., ed.), Gordon and Breach, New York, 1973, pp. 65—76.
149. Dahlquist C. A., in: "Aspects of Adhesion", Alner D. J., ed., Vol. 5, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1969, pp. 183—201.
150. Barbarisi M. J., *Nature*, **215**, 383 (1967); McNutt J. E., *Adhesives Age*, **7**(10), 24 (1964).
151. Boucher E. A., *Nature*, **215**, 1054 (1967).
152. Smarook W. H., Bonotto S., *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 41 (1968).
153. Levine M., Ilkka G., Weiss P., *Polym. Lett.*, **2**, 915 (1964).
154. Bright W. M., in: "Adhesion and Adhesives", Rutzler J. E., Jr. Savage R. L., eds., Wiley, New York, 1954, pp. 130—138.

155. Kanamaru K., Kolloid Z. Z. Polym., **192**, 51 (1963).
156. Воюцкий С. С., Аутогезия и адгезия высокополимеров, М., Ростехиздат, 1960. Voyutskii S. S., Vakula V. L., J. Appl. Polym. Sci., **7**, 475 (1963).
157. Васенин Р. М., Высокомолек. соед., **3**, 679 (1961).
158. Voyutskii S. S., J. Adhes., **3**, 69 (1971).
159. Anand J. N., J. Adhes., **5**, 265 (1973).
160. Воюцкий С. С., Дерягин Б. В., Коллоидный ж., **27**, 624 (1965).
161. Sharpe L. H., Schonhorn H., Kolloid Zn., **28**, 766 (1966); Colloid J. USSR, **28**, 620 (1966).
162. Bueche F., Cashin W. M., Debye P., J. Chem. Phys., **20**, 1956 (1952).
163. Каменский А. Н., Фодиман Н. М., Воюцкий С. С., Высокомолек. соед., **7**, 696 (1965); **11**, 394 (1969).
164. Letz J., J. Polym. Sci., A-27, 1987 (1969).
165. Voyutskii S. S., Yagnyatinskaya S. M., Kaplunova L. Ya., Garetovskaya N. L., Rubber Age (February), p. 37 (1973).
166. Iyengar Y., Erickson D. E., J. Appl. Polym. Sci., **11**, 2311 (1967).
167. Gusman S., Off. Digest. Fed. Paing. Var. Prod. Club, August, p. 884 (1962); Lasoski S. W., Kraus G., J. Polym. Sci., **18**, 359 (1955); Kraus G., Mason J. E., **6**, 625 (1951); **8**, 448 (1952); Dunigan E. P., as quoted in Weiss P., J. Polym. Sci., C12, 169 (1966).
168. Rutzler J. E., Jr., Adhesives Age, **2**(6), 39(1959); **2**(6), 28 (1959).
169. Dean R. B., Off. Digest. (June), p. 664 (1964).
170. Wu S., unpublished results.
171. Ahagon A., Gent A. N., J. Polym. Sci. Phys., **13**, 1285 (1975).
172. Plueddemann E. P., in: "Interfaces in Polymer Matrix Composites", Plueddemann E. P., ed., Academic Press, New York, 1974, p.p. 174—216; Cassidy P. E., Yager B. J., Rev. Polym. Technol., **1**, 1 (1972).
173. Monte S. J., Bruins P. F., Modern Plast. (December), p. 68 (1974).
174. Yates P. C., Trebilcock J. W., SPE Trans. (October), p. 199 (1961).
175. Smarook W. H., Bonotto S., Polym. Eng. Sci., **8**, 41 (1968).
176. Mao T. J., Reegen S. L., in: "Adhesion and Cohesion", Weiss P., ed., Elsevier, Amsterdam, 1962, pp. 209—217.
177. Hofrichter C. H., Jr., McLaren A. D., Ind. Eng. Chem., **40**, 329 (1948).
178. McLaren A. D., Seiler C. J., J. Polym. Sci., **4**, 63 (1949).
179. Brown H. P., Anderson J. F., in: "Handbook of Adhesives", Skeist I., ed., Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1962, pp. 255—267.

ГЛАВА 7

РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ И СУСПЕНЗИЙ

Х. ван Оуэн

H. Van Oene, Engineering and Research Staff,
Ford Motor Company, Dearborn, Michigan

I. ВВЕДЕНИЕ

Физические смеси, или «сплавы», различающихся по химической структуре полимеров являются технологически важными материалами, поскольку смешение позволяет улучшить такие свойства, как ударная прочность и перерабатываемость. Типичные примеры современного применения смесей описаны Джалбертом и Смейкалом [1]. Стеклопластики уже давно находят очень широкое применение, начинают также широко использоваться композиты, наполненные графитовыми волокнами и обладающие высокой прочностью. Для достижения оптимальных свойств таких систем в процессе их получения необходимо контролировать ориентацию волокон и их распределение.

Как для смесей полимеров, так и для усиленных композитов улучшение свойств в значительной мере зависит от достигнутой степени диспергирования и степени ориентации волокон. Течение и морфология таких систем широко не исследовались, и потому зависимость физических свойств от условий получения и морфологии обычно устанавливают эмпирическим путем.

В этой главе эмпирические подходы не рассматриваются, а сделана попытка осветить проблему течения таких систем с позиции течения дисперсных жидкостей.

С реологической точки зрения смеси полимеров можно уподобить дисперсиям деформируемых жидких частиц, а усиленные композиты — дисперсиям с осесимметричными жесткими частицами. В обоих случаях реологическое поведение определяется структурой дисперсии, формой и ориентацией дисперсной фазы, а также взаимодействиями между частицами. Для смеси аморфного и кристаллического полимера различие между деформируемым (или жидким) и жестким (или кристаллическим)

состояниями не столь очевидно, поскольку кристаллизация диспергированной кристаллизующейся фазы в процессе течения превращает дисперсную фазу из жидкой в твердую. Таким образом, реологическое поведение таких смесей будет отражать характерные особенности любого типа дисперсий.

Реология дисперсий может быть изучена на двух уровнях: на макро-реологическом уровне, который включает изучение собственно реологических свойств дисперсий (таких, как вязкость или нормальные напряжения), и на микро-реологическом уровне, на котором внимание сконцентрировано на детальном анализе движения отдельных частиц. Макро-реологические свойства теоретически можно, по-видимому, предсказать, исходя из наблюдаемого микро-реологического поведения. Морфология, ориентация и распределение дисперсной фазы определяются в основном процессами, протекающими на микро-реологическом уровне, и являются отражением гидродинамических сил, действующих на элементы жидкости.

Для описания этих гидродинамических сил необходимо иметь соотношение, описывающее движение жидкости под действием сил, вызывающих это движение, т.е. реологическое уравнение состояния, выражающее в общем виде связь между параметрами, характеризующими движение (например, градиент скорости и ускорение), и возникающими при этом напряжениями. Наличие таких обобщенных соотношений очень важно для описания течения полимерных расплавов, поскольку лишь на основе реологического уравнения состояния можно объяснить появление значительных нормальных напряжений при сдвиговом течении расплавов полимеров. Нормальные напряжения принципиально определяют силы, действующие на элемент жидкости. Таким образом, в дисперсных системах, в которых движение и ориентация дисперсной частицы определяются действующими на нее локальными силами, нормальные напряжения могут играть решающую роль в микро-реологических явлениях.

Несмотря на наличие лишь нескольких систематических исследований влияния нормальных напряжений на микро-реологию дисперсий, установленные при этом факты, такие, как быстрое достижение равновесной ориентации волокон и дисков в вязкоупругой среде [2] и колебания дисперсии полимерных смесей [3], выявили поразительные различия между дисперсиями в вязкоупругих средах, дисперсиями в жидкостях, в которых при сдвиговом течении возникают большие нормальные напряжения, и дисперсиями в ньютоновских жидкостях, где нормальные напряжения по существу отсутствуют.

Основное внимание в этой главе уделено влиянию нормальных напряжений на микро-реологическое поведение дисперсий, определяющее наблюдаемую ориентацию волокон и морфологию композита или смеси полимеров.

В первых разделах рассматривается макро-реология жидкостей, течение которых описывается конкретным реологическим уравнением со-

стояния. Здесь приведены выражения для напряжений, возникающих при течении таких жидкостей в капиллярах (пуазейлевское течение). Далее рассматривается пример двухкомпонентного течения, возникающего при совместной экструзии двух различных полимеров через щели. Проведенные исследования свидетельствуют об огромном влиянии на морфологию двухкомпонентного экструдата неравновесных входных условий, причем вязкоупругие свойства фаз оказывают решающее влияние на устойчивость межфазной границы.

Затем обсуждаются полученные в последнее время теоретические результаты, касающиеся течения дисперсий. Эти данные указывают, что течение дисперсии описывается реологическими уравнениями состояния, очень близкими к тем, которые используются для описания течения вязкоупругих жидкостей. За исключением разбавленных дисперсий жестких сфер, течение суспензий осесимметричных частиц описывается тремя функциями: вязкостью и двумя в общем случае неравными разностями нормальных напряжений. Нормальные напряжения зависят от соотношения осей и от ориентации частиц. Микро-реология дисперсий жестких и жидких капель рассматривается очень кратко. Обнаружено, что вязкоупругость суспензионной среды в суспензиях жестких осесимметричных частиц сильно влияет на равновесную ориентацию частиц по отношению к потоку. Для деформируемых частиц установлено, что вязкоупругие капли подвергаются деформации в меньшей степени, чем аналогичные вязкие капли. При больших концентрациях частиц в суспензии взаимодействие между ними оказывает решающее влияние на реологическое поведение, значительно усложняя описание течения. Миграция частиц от стенок капилляра или каналов течения внутрь потока приводит к возникновению структур типа «ядро — оболочка», в которых ядро состоит преимущественно из плотноупакованных частиц, а оболочка образована суспензионной средой. Такое поведение наблюдалось для суспензий как жестких, так и жидких частиц.

Многие из эффектов, характерных для дисперсий жестких частиц в ньютоновской среде, наблюдаются также в том случае, когда суспензионной средой служит расплав полимера. Однако поведение смесей полимер — полимер мало похоже на поведение эмульсий в ньютоновских жидкостях. Как макро-, так и микро-скопическое поведение смеси определяется вязкоупругими свойствами отдельных компонентов. Для детального описания этих явлений требуются дополнительные теоретические и экспериментальные исследования.

II. ТЕЧЕНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЕЙ

A. Вывод реологических уравнений состояния

Для описания течения жидкости необходимы соотношения, позволяющие выразить в общем виде взаимосвязь градиентов скоростей, ускорений и т.д. и напряжений, возникающих в жидкости при течении.

Такие соотношения называются *определяющими уравнениями* или *реологическими уравнениями состояния*. Таким образом, определяющее уравнение является функциональным соотношением, связывающим тензор напряжений с тензорами градиентов скорости и ускорения.

В задачу этой главы не входит детальный вывод реологических уравнений состояния. Это было сделано в работах [4—7].

Несмотря на то что вывод соответствующих реологических уравнений состояния основан на очень формальном математическом анализе, Рейнер [8] в своей теории вязкости наглядно продемонстрировал всю силу такого анализа. Исходя из предположения о том, что напряжение \mathbf{T} представляет собой при сдвиговом деформировании тензор, выражаемый полиномом, Рейнер показал, что для изотропной жидкости

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + a_0\mathbf{I} + a_1\mathbf{D} + a_2\mathbf{D}^2, \quad (1)$$

где p — давление, соответствующее равновесию, а коэффициенты a_i являются скалярными функциями инвариантов \mathbf{D} . Для простого сдвигового течения \mathbf{D} выражается следующим образом:

$$\mathbf{D} = G \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (2)$$

Таким образом,

$$\mathbf{T} = (-p + a_0)\mathbf{I} + a_1G \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} + a_2G^2 \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (3)$$

где a_i — четные функции скорости сдвига G . Итак, течение характеризуется тремя функциями:

соотношением между напряжением сдвига и скоростью сдвига

$$T_{12} = a_1G \quad (4)$$

и двумя девиаторными разностями нормальных напряжений

$$T_{11} - T_{33} = T_{22} - T_{33} = a_2G^2. \quad (5)$$

Появление нормальных напряжений — следствие полиноминого вида тензора напряжений. Их величина оказывается квадратичной (или эффектом второго порядка) по отношению к скорости сдвига. Отклонения от линейности между напряжением сдвига и скоростью сдвига относятся к эффектам третьего порядка. Согласно теории, величина эффектов второго порядка не зависит от эффектов первого порядка.

Эта работа Рейнера [8] дала толчок для исследований в этой обла-

сти, поскольку естественное возникновение нормальных напряжений при анализе общих соотношений между напряжениями и градиентами скоростей позволяло совершенно по-новому взглянуть на многие сложные явления при течении. Подход Рейнера был обобщен Ривлином и Эриксоном [9]. Исходя из предположения о зависимости напряжений от градиентов скорости и ускорения, они получили реологическое уравнение состояния в следующем виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} = & -p\mathbf{I} + \alpha_1\mathbf{A}_0 + \alpha_2\mathbf{A}_1 + \alpha_3\mathbf{A}_0^2 + \alpha_4\mathbf{A}_1^2 + \\ & + \alpha_5(\mathbf{A}_0\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_1\mathbf{A}_0) + \alpha_6(\mathbf{A}_0^2\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_1\mathbf{A}_0^2) + \\ & + \alpha_7(\mathbf{A}_0\mathbf{A}_1^2 + \mathbf{A}_1^2\mathbf{A}_0) + \alpha_8(\mathbf{A}_0^2\mathbf{A}_1^2 + \mathbf{A}_1^2\mathbf{A}_0^2), \end{aligned} \quad (6)$$

где α — полиномы инвариантов \mathbf{A}_0 и \mathbf{A}_1 , так называемых *тензоров Ривлина—Эриксона*

$$A_{ij}^0 = 1/2(v_{i,j} + v_{j,i}),$$

$$A_{ij}^{(\alpha+1)} = DA_{ij}^{(\alpha)} + A_{ip}^{(\alpha)}v_{p,j} + A_{jp}^{(\alpha)}v_{p,i},$$

где v_i — скорость, а $v_{i,j} = \partial v_i / \partial x_j$ и суммирование предполагается по повторяющемуся индексу.

При прямолинейном течении с градиентом скорости G , т.е. при $v_1 = Gx_2$ и $v_2 = v_3 = 0$, компоненты тензора напряжения \mathbf{T} имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} T_{11} &= -p' + G^2 f_1(G^2), & T_{22} &= -p' + G^2 f_2(G^2), \\ T_{33} &= -p', & T_{12} &= G f_3(G), & T_{23} &= T_{31} = 0, \end{aligned} \quad (7)$$

в которых

$$f_1(G^2) = 1/4\alpha_3,$$

$$f_2(G^2) = (\alpha_2 + 1/4\alpha_3) + (\alpha_4 + 1/2\alpha_6)G^2 + 1/2\alpha_8G^4,$$

$$f_3(G^2) = 1/2(\alpha_1 + \alpha_5G^2 + \alpha_7G^4),$$

α_i — полиномы при G^2 , p' — изотропное гидростатическое давление.

Согласно данным Марковитца [10], эти уравнения могут быть представлены в терминах изотропного давления

$$p = -1/3 \text{Tr} \mathbf{T} = -1/3(T_{11} + T_{22} + T_{33}) \quad (8)$$

и девиаторного тензора напряжений \mathbf{t} с такими компонентами t_{ij} , при которых

$$t_{11} + t_{22} + t_{33} = 0. \quad (9)$$

Тогда течение может быть охарактеризовано тремя функциями — вязкостью

$$t_{12} = f_3(G) \cdot G \quad (10)$$

и двумя разностями нормальных напряжений

$$t_{11} - t_{33} = [1/4 \alpha_3] G^2, \quad (11)$$

$$t_{22} - t_{33} = [(\alpha_2 + 1/4 \alpha_3) + (\alpha_4 + 1/2 \alpha_6) G^2 + (1/2 \alpha_8) G^4] G^2. \quad (12)$$

Другие методы вывода обобщенных реологических уравнений рассмотрены в работах [11—14].

Для медленного установившегося течения все эти теории приводят в первом приближении к следующему реологическому уравнению состояния:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \alpha_1 \mathbf{A}_0 + \alpha_2 \mathbf{A}_1 + \alpha_3 \mathbf{A}_0^2. \quad (13)$$

Напряжения описываются посредством вязкости

$$\eta = t_{12}/G = 1/2 \alpha_1 \quad (14)$$

и разности нормальных напряжений

$$\sigma_1(G) = t_{11} - t_{33} = (1/4 \alpha_3) G^2, \quad (15)$$

$$\sigma_2(G) = t_{22} - t_{33} = (\alpha_2 + 1/4 \alpha_3) G^2. \quad (16)$$

Жидкость, характеризующаяся уравнением (13), называется *нессжимаемой жидкостью второго класса* или *жидкостью второго порядка*, поскольку в этом случае рассматриваются и нормальные напряжения, которые являются квадратичными по отношению к скорости сдвига. Нелинейная зависимость вязкости (эффект третьего порядка) может либо приниматься во внимание, либо не рассматриваться в зависимости от того, считается α_1 константой или нет. Реологическое уравнение состояния жидкости второго порядка берется за исходное во многих теоретических расчетах. В предельном случае $G \rightarrow 0$ нормальные напряжения исчезают, и уравнения Навье—Стокса становятся вновь пригодными. Кроме того, Коулман и Марковитц [16] получили важное соотношение между коэффициентами реологического уравнения состояния жидкости второго порядка и величинами, измеряемыми в медленно меняющемся периодическом течении:

$$\lim_{G \rightarrow 0} (t_{11} - t_{22})/G^2 = +\eta_0^2 J_e, \quad (17)$$

где η_0 — вязкость при нулевой скорости сдвига, а J_e — податливость при установившейся сдвиговой деформации.

Это соотношение между первой разностью нормальных напряжений и податливостью при установившемся сдвиговом течении показывает, что при сдвиговом течении в вязкоупругой жидкости возникают нормальные напряжения. Как будет видно из дальнейшего изложения, нормальные напряжения возникают не только при течении вязкоупругих жидкостей. Для большинства суспензий осесимметричных жестких частиц в ньютоновских жидкостях, а также эмульсий ньютоновских жидкостей в ньютоновских жидкостях характерно появление нормальных напряжений.

Б. Течение жидкости второго порядка через насадки

Выражения в явном виде для компонентов тензора напряжения при Пуазейлевском течении жидкости второго порядка были получены Лэнглойсом [17]

$$T\langle rr \rangle = -p + \Pi z - 1/2 (\alpha_3 + 2\alpha_2) G^2,$$

$$T\langle \theta\theta \rangle = -p + \Pi z - 3/2 (\alpha_3 + 2\alpha_2) G^2,$$

$$T\langle zz \rangle = -p + \Pi z - 1/2 (\alpha_3 + 6\alpha_2) G^2, \quad (18)$$

$$T\langle \theta z \rangle = T\langle r\theta \rangle = 0,$$

$$T\langle rz \rangle = -1/2 \Pi r,$$

где z — направление течения, r — направление градиента скорости, θ — нейтральное направление, η — вязкость, Π — градиент давления в направлении течения, G — градиент скорости.

Разности нормальных напряжений имеют следующий вид:

$$T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle = -2\alpha_2 G^2$$

$$T\langle rr \rangle - T\langle \theta\theta \rangle = (\alpha_3 + 2\alpha_2) G^2. \quad (19)$$

Разделение тензора напряжения на изотропную и девиаторную части приводит к уравнениям

$$t\langle rr \rangle = +1/3 (\alpha_3 + 4\alpha_2) G^2,$$

$$t\langle \theta\theta \rangle = -2/3 (\alpha_3 + \alpha_2) G^2,$$

$$t\langle zz \rangle = +1/3 (\alpha_3 - 2\alpha_2) G^2,$$

$$p(r) = p - \Pi z + 1/6 (5\alpha_3 + 14\alpha_2) G^2. \quad (20)$$

Из этих уравнений видно, что изотропное давление $p(r)$ не является константой, а зависит от радиального положения.

Для того чтобы представить себе порядок величин отдельных составляющих, эти выражения можно переписать в форме разностей нормальных напряжений

$$\begin{aligned} t_{rr} &= -1/3 [T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle] [1 - E], \\ t_{\theta\theta} &= -1/3 [T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle] [1 + 2E], \\ t_{zz} &= +2/3 [T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle] [1 + 1/2 E], \\ p(r) &= p - \Pi z - 1/3 [T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle] [1 - 5/2 E], \\ E &= (T\langle rr \rangle - T\langle \theta\theta \rangle) / (T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle). \end{aligned} \quad (21)$$

Экспериментально установлено, что разность $(T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)$ положительна и в связи с этим в направлении течения возникает растягивающее напряжение. В последнее время исследователи пришли к единому мнению о том, что разность $(T\langle rr \rangle - T\langle \theta\theta \rangle)$ отрицательна и меньше, чем $(T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)$. Таким образом, величина E также отрицательна и меньше единицы. Для полимерных расплавов это отношение зависит от напряжения сдвига и имеет порядок от $-0,2$ до $-0,6$ [18]. Наконец, компоненты тензора напряжения могут быть выражены в следующем виде:

$$\begin{aligned} T\langle rr \rangle &= -p + \Pi z - 1/2 (T\langle rr \rangle - T\langle \theta\theta \rangle), \\ T\langle \theta\theta \rangle &= -p + \Pi z - 3/2 (T\langle rr \rangle - T\langle \theta\theta \rangle), \\ T\langle zz \rangle &= -p + \Pi z - 1/2 [(T\langle rr \rangle - T\langle \theta\theta \rangle) - 2(T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)]. \end{aligned} \quad (22)$$

При течении через прямоугольные каналы и щели вариация изотропно-го давления в плоскости, перпендикулярной к направлению течения, приводит к возникновению распределения давления по стенкам [19]. Для щели с отношением характеристических размеров $6:1$ появление такой разности давлений наблюдал Хан [20].

В. Явление вторичного течения

Эриксен [21], а также Грин и Ривлин [22] показали, что прямолинейное течение жидкости второго порядка через насадку произвольного некруглого сечения в общем случае возможно лишь при выполнении следующего условия:

$$(T\langle rr \rangle - T\langle \theta\theta \rangle) / \eta(G) G^2 = \text{const.} \quad (23)$$

Это условие выполняется для жидкости, в которой вторая разность нормальных напряжений равна нулю, или для ньютоновской жидкости. Поскольку экспериментально установлено, что для большинства вязкоупругих жидкостей вторая разность нормальных напряжений имеет конечное (отрицательное) значение, зависящее от напряжения сдвига, то прямолинейное течение такой жидкости через щели и прямоугольные насадки динамически невозможно [23]. Иллюстративные расчеты для вторичного течения в трубках с эллиптическим поперечным сечением были выполнены Грином и Ривлином [22]. В общем случае с математической точки зрения установившееся движение через трубки некруглого сечения возможно. Такое движение состоит из простого прямолинейного движения, на которое накладывается вихревое вторичное движение в плоскости, перпендикулярной направлению течения. При течении по трубке некруглого сечения элементы жидкости описывают спиральные траектории. Подобное движение Гизекус [24] обнаружил при течении растворов полиизобутилена.

Явление вторичного течения в вязкоупругих жидкостях наблюдается и в других случаях, таких, как течение около вращающейся сферы [25], в котором упругость жидкости обуславливает область ламинарных потоков. Эти вторичные течения возникают в основном вследствие распределения разности давлений даже при малых скоростях течения и поэтому должны наблюдаться при всех числах Рейнольдса.

Возникновение турбулентности или неустойчивости течения при больших числах Рейнольдса в значительной степени зависит от разностей нормальных напряжений. Для куэттовского течения, являющегося сдвиговым течением между двумя вращающимися коаксильными цилиндрами, было установлено, что неустойчивые вихри Тейлора определяются знаком второй разности нормальных напряжений; при отрицательном значении этой разности эластичность жидкости служит стабилизирующим фактором [26]. При появлении неустойчивости Тейлора наблюдается уменьшение крутящего момента.

Уменьшение вязкого сопротивления при течении вязкоупругой жидкости через спиральную трубку наблюдали также Барнес и Уолтерс [27]. Это снижение указывает, по-видимому, на тот факт, что в результате вторичных течений может уменьшаться вязкое сопротивление. Обсуждение эффектов неньютоновского течения проведено Пирсоном [29], а также Астерита и Динном [28].

III. СОВМЕСТНОЕ ТЕЧЕНИЕ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

А. Совместное течение двух ньютоновских жидкостей

При совместном течении через канал образуются два отдельных потока. Граница между потоками может быть симметричной относительно стенок канала или асимметричной. Такое слоистое течение наблюда-

ли многие исследователи [30—36]. Здесь будет детально рассмотрено решение уравнения для течения между двумя параллельными пластинами, с тем чтобы определить условия наступления спокойного течения. В своем изложении автор следует подходу Уайта и Ли [34]. Основная конфигурация течения показана на рис. 7.1.

Для медленных течений уравнения движения через канал с параллельными стенками бесконечной длины упрощаются:

$$0 = -(\partial p / \partial x) + \eta (\partial^2 u / \partial y^2), \quad (24)$$

где p — давление, η — вязкость и $u(x, y)$ — скорость. Граничные условия имеют вид:

у стенок

$$\text{для фазы 1} \quad u_1(0, x) = 0, \quad (25a)$$

$$\text{для фазы 2} \quad u_2(2H, x) = 0, \quad (25b)$$

на границе раздела, находящейся при $y = h$,

$$u_1(h, x) = u_2(h, x) = U, \quad (25b)$$

$$\eta_1 (\partial u_1 / \partial y) = \eta_2 (\partial u_2 / \partial y) \quad (\text{при условии непрерывности сдвигового напряжения}). \quad (25г)$$

Профили скорости в каждой из фаз определяются соотношениями

$$u_1 = U \left(\frac{y}{h} \right) + \frac{1}{2\eta_1} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) (hy - y^2), \quad (26)$$

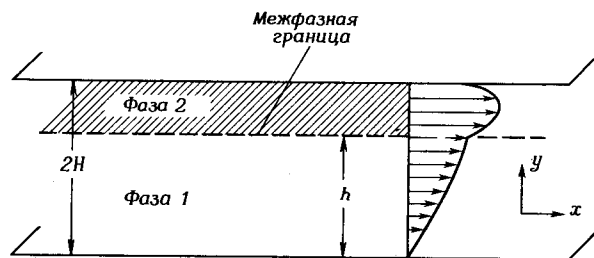


Рис. 7.1. Координатная система для анализа совместного течения через канал бесконечной ширины высотой $2H$.

$$u_2 = U \left(\frac{2H - y}{2H - h} \right) + \frac{1}{2\eta_2} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \left[4H^2 - \frac{4H^2 - h^2}{2H - h} (2H - y) - y^2 \right]. \quad (27)$$

Межфазная скорость U может быть определена на основании граничного условия непрерывности сдвигового напряжения на межфазной границе

$$U = \frac{h(2H - h)}{2\eta_2} \left[\frac{2H}{(\eta_2/\eta_1)(2H - h) + h} \right] (-\partial p / \partial x). \quad (28)$$

Выражения для скоростей имеют вид

$$u_1 = \frac{1}{\eta_1} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \left\{ 2H \left[\frac{1 + \xi^2(R - 1)}{1 + \xi(R - 1)} \right] y - y^2 \right\}, \quad (29)$$

$$u_2 = \frac{1}{2\eta_2} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \left\{ \frac{4H^2 \xi [1 - \xi] [R - 1]}{1 + \xi [R - 1]} + 2H \left[\frac{1 + \xi^2(R - 1)}{1 + \xi(R - 1)} \right] y - y^2 \right\}, \quad (30)$$

$$U = \frac{2H^2}{\eta_1} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \left\{ \frac{\xi [1 - \xi]}{1 + \xi(R - 1)} \right\}, \quad (31)$$

где $\xi = h/2H$; $R = \eta_2/\eta_1$.

Объемную скорость течения на единицу ширины канала каждого компонента можно теперь получить интегрированием скоростей

$$Q_1 = {}^{2/3} \left(\frac{1}{\eta_1} \right) \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) H^3 \left\{ \frac{3\xi^2 - 2\xi^3 + \xi^4 [R - 1]}{1 + \xi [R - 1]} \right\}, \quad (32)$$

$$Q_2 = {}^{2/3} \left(\frac{1}{\eta_2} \right) \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) \times H^3 \left\{ \frac{3(1 - \xi^2) - 2(1 - \xi^3) + [R - 1][4\xi - 9\xi^2 + 6\xi^3 - \xi^4]}{1 + \xi [R - 1]} \right\}. \quad (33)$$

Наконец, выражение для полной объемной скорости течения на единицу

ширины канала $Q = Q_1 + Q_2$ равно

$$Q = \frac{2}{3} \left(-\frac{\partial p}{\partial x} \right) H^3 \left[\left(\frac{1}{\eta_2} \right) \left(\frac{[1 - \xi^4]}{1 + \xi[R - 1]} \right) + \left(\frac{1}{\eta_1} \right) \left(\frac{[1 - (1 - \xi)^4 + \xi^4(R - 1)]}{1 + \xi[R - 1]} \right) \right]. \quad (34)$$

Для $\xi = 1$ и $\xi = 0$ уравнение (34) переходит в выражение для скорости течения каждого из компонентов.

Из этих уравнений видно, что если Q_1 и Q_2 определены (заданы), то положение границы раздела двух течений также определено. В общем случае положение границы раздела является функцией относительных скоростей течения каждого компонента и вязкостей. Если общую объемную скорость течения на единицу ширины канала записать в виде

$$Q = \frac{2}{3} \left(-\partial p / \partial x \right) H^3 (1/\eta_{см}),$$

то можно получить следующее правило смешения:

$$\frac{1}{\eta_{см}} = \left(\frac{1}{\eta_1} \right) \left[\frac{1 - (1 - \xi)^4 + \xi^4(R - 1)}{1 + \xi(R - 1)} \right] + \left(\frac{1}{\eta_2} \right) \left[\frac{(1 - \xi)^4}{1 + \xi(R - 1)} \right]. \quad (35)$$

Следует подчеркнуть, что это выражение действительно только для плоскопараллельного пуазейлевского течения. Соответствующие выражения для пуазейлевского течения слоистых жидкостей с симметричной границей раздела, так называемых структур «ядро—оболочка», через капилляр имеют вид [32]

а) скорость

$$\text{для оболочки } v_1 = k_1(1 - \beta^2)R^2, \quad (36)$$

$$\text{для ядра } v_2 = [k_2(\xi^2 - \beta^2) + k_1(1 - \xi^2)]R^2, \quad (37)$$

где $k_1 = (1/4 \eta_1)(-\partial p / \partial x)$, $k_2 = (1/4 \eta_2)(-\partial p / \partial x)$, $\beta = r/R$, $\xi = r_1/R$ (r_1 — координата межфазной границы, а R — радиус капилляра);

б) объемная скорость течения

$$\text{для оболочки } Q = k_1(1 - \xi^2)^2(\pi/2)R^4, \quad (38)$$

$$\text{для ядра } Q = [k_2\xi^2 + 2k_1(1 - \xi^2)]\xi^2(\pi/2)R^4; \quad (39)$$

в) общая скорость течения

$$Q = [k_2\xi^4 + k_1(1 - \xi^4)](\pi/2)R^4. \quad (40)$$

Таким образом,

$$\frac{1}{\eta_{см}} = \left(\frac{\xi^4}{\eta_2} \right) + \frac{(1 - \xi^4)}{\eta_1}. \quad (41)$$

Эти выражения можно использовать для расчета объемной доли каждого компонента и положения межфазной границы.

Для плоского пуазейлевского течения был проведен [34, 35] детальный анализ движения межфазной границы для случая, когда исходная межфазная граница не отвечает равновесию. В обеих работах было установлено, что смещение межфазной границы в положение равновесия происходит быстро на расстоянии порядка $2H$, т.е. высоты канала, и что жидкость с большей вязкостью давит на жидкость с меньшей вязкостью. Эти выводы можно понять, так как в обеих работах исходная граница раздела находилась в центре канала, а скорость обоих компонентов была одинакова. Это последнее условие вызывает появление давления, которое больше в более вязкой жидкости. Таким образом, эффект перемещения границы раздела потоков вследствие неравновесности исходного положения этой границы превосходит эффект, обусловленный вязкостью двух фаз.

Б. Совместное течение двух вязкоупругих жидкостей

Двухфазное кольцевое ламинарное течение жидкостей второго порядка через цилиндрическую насадку было рассмотрено Слэттери [37]. Если плотности двух жидкостей одинаковы, то граничные условия сводятся к граничным условиям для случая ньютоновских жидкостей, а форма межфазной границы определяется разностями нормальных напряжений

$$[t_{rr}(1) - t_{rr}(2)] = -\gamma/R_{12} \quad (42)$$

на межфазной границе с радиусом R_{12} (γ — поверхностное натяжение).

Условия стабильности таких течений были рассмотрены Джонсом [33]. Для прямолинейного течения через трубопровод произвольного сечения эти условия очень ограничены. Этого можно было ожидать, исходя из аналогичного случая течения одной вязкоупругой жидкости. Для устойчивого течения необходимо, чтобы одновременно выполнялись четыре условия, это достигается лишь в тех случаях, когда обе жидкости характеризуются одинаковыми вязкостями и вторыми разностями нормальных напряжений. В большинстве же случаев можно ожидать образования потоков с завихрениями.

Недавно Кхэн и Хан [38] провели количественный анализ неустойчивости межфазной границы при совместном течении через прямоугольный канал. Рассмотрены лишь двумерные нарушения потока. Неустойчивость в плоскости 1—2 (плоскость, определяемая направлением

течения и направлением градиента скорости) зависит лишь от разности вязкостей двух жидкостей. Нестабильность в плоскости 2—3 (плоскость, нормальная к направлению течения) зависит как от разности вязкостей, так и от различия в вязкоупругих свойствах жидкостей. Кхэн и Хан [38] проанализировали также искажение межфазной границы при течении через квадратные трубки и прямоугольные каналы. Типичные результаты показаны на рис. 7.2. Смещение исходной плоской поверхности раздела происходит, как и в расчетах Уйта и Ли [34] и Иверджа [35]. Различие в вязкостях имеет более существенное значение, чем различие в вязкоупругих свойствах жидкостей. Резкие искажения поверхности раздела (образование пальцеподобного профиля) в прямоугольных трубках можно объяснить тем, что даже для ньютоновской жидкости течение через такую трубку не является плоским пуазейлевским течением. Это подтверждается аналогичными искажениями в углах прямоугольных каналов, где течение также не похоже на плоское пуазейлевское течение.

Подводя итог рассмотрению этих результатов, можно отметить, что совместное течение или экструзия расплавов двух полимеров — в общем случае нестабильные течения, исключительно чувствительные к входным условиям. Если в начальный момент межфазная граница раздела не находится в том положении, которое вытекает из соотношения вязкостей и относительной скорости течения двух компонентов, то она будет стремиться быстро переместиться в это положение. Согласно расчетам Иверджа [35], на выходе вследствие релаксации скоростей и их стремления приобрести однородный профиль будет наблюдаться противоположное перемещение границы раздела. Важным следствием обратимого перемещения межфазной границы раздела является невозможность определения относительной скорости течения компонентов на основании наблюдаемой морфологии экструдата. Поскольку максимальное перемещение происходит в центре трубки, т.е. в области наибольших скоростей, то объемная скорость течения более вязкой фазы недооценивается.

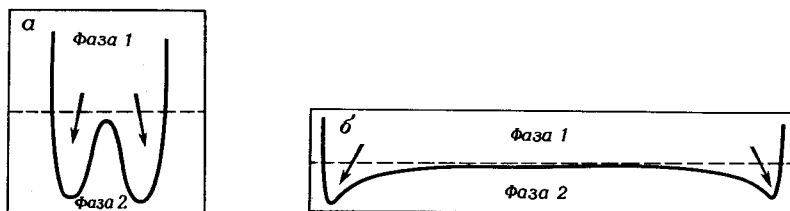


Рис. 7.2. Смещение и искажение плоской в исходном состоянии межфазной границы раздела при совместном течении через квадратную трубку (а) и прямоугольный канал (б). Вязкость и разность нормальных напряжений для фазы 1 больше, чем для фазы 2 [38].

Кроме быстрых обратимых перемещений границы раздела, при таком течении наблюдается капсюлирование одного компонента другим (том 2, гл. 16). По наблюдениям Саузерна и Боллмана [39], а также Иверджа [35] полное капсюлирование более вязкого компонента менее вязким компонентом в системе найлон—найлон наблюдается при протекании через капилляр с отношением длины к диаметру, равным 120. Образующаяся при этом структура типа «ядро—оболочка» отвечает принципу минимума диссипации энергии [40].

Экспериментальные результаты исследования бикомпонентной экструзии расплавов полимеров через прямоугольные щели и капилляры опубликованы Ю и Ханом [36]. Эти авторы измерили распределение давления вдоль щели по обеим сторонам границы раздела и установили, что давление при переходе через границу раздела непрерывно меняется. На основании измерения распределения давления им удалось определить градиент давления вдоль направления течения и так называемое «выходное давление», что позволило получить непосредственные значения напряжения сдвига и первую разность нормальных напряжений для щели. Зависимости градиента давления от скорости течения при экструзии через щель и круглый капилляр приведены на рис. 7.3. При данной скорости потока изменение градиента давления существенно выше для капилляров, чем для щелей. Хан [42] исследовал также влияние начальной геометрии потока. Если исходный поток двухкомпонентного расплава представлял собой симметричную соосную конфи-

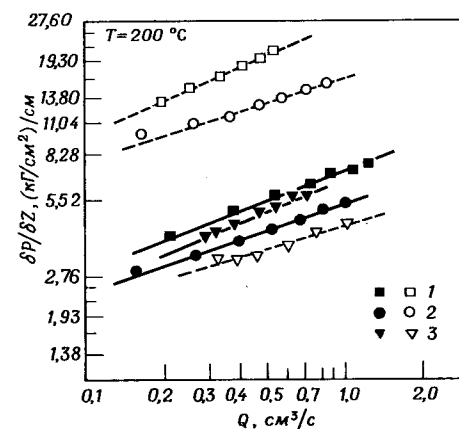


Рис. 7.3. Зависимость градиента давления от скорости течения для полистирола (ПС) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), а также для совместного течения их смеси через щель (зачерненные значки) и круглый капилляр (светлые значки) [36].

1) ПЭВП; 2) ПС; 3) смесь ПЭВП — ПС.

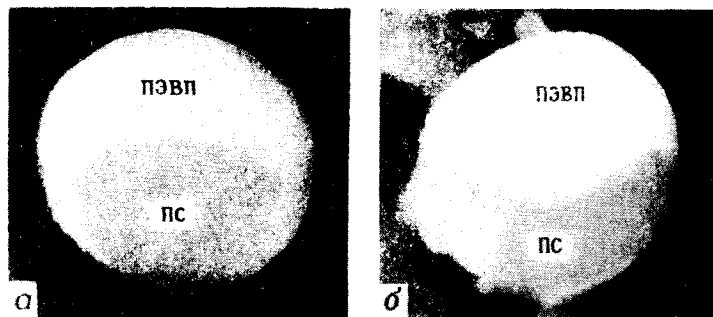


Рис. 7.4. Форма межфазной границы в поперечном сечении экструдата, представляющего смесь полистирола (ПС) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), совместно экструдированных через круглую насадку ($L/D = 11$) [18].

Температура, °C: а) 200; б) 240.

гурацию, то существенных изменений после экструзии через капилляр с отношением длины к диаметру, равным 18, граница раздела между компонентами не претерпевала. Если же потоки компонентов обладали определенным эксцентриситетом, то их морфология изменялась очень сильно, как показано на рис. 7.4. При 200°С вязкость полистирола выше, а при 240°С ниже, чем вязкость полиэтилена. Заметная изогнутость поверхности раздела в центре потока может быть объяснена различием в вязкости компонентов. Однако независимо от различия в вязкости фаза полиэтилена стремится капселировать фазу полистирола.

IV. РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ЖЕСТКИХ ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ЧАСТИЦ В ВЯЗКОУПРУГИХ ЖИДКОСТЯХ

А. Суспензии жестких сфероидов в ньютоновской суспензионной среде

Исследование течения суспензий жестких сфероидов имеет долгую историю. Обзоры по реологии таких систем опубликованы Рутгерсом [43], Томасом [44] и Джеффри и Акривосом [45]. Микрореология, т.е. исследование движения отдельных частиц в различных сдвиговых полях, также исследована довольно подробно. Исчерпывающий обзор этих работ можно найти в статье Голдсмита и Мейсона [46]. Поскольку имеется этот прекрасный обзор, нет необходимости в данной главе детально рассматривать предшествующие работы. Основное внимание

здесь будет сконцентрировано на тех аспектах, которые необходимы для понимания различий в поведении суспензий, в которых суспензионной средой является вязкоупругая и ньютоновская жидкости.

Если жесткая частица помещена в вязкую жидкость, подвергнутую простому сдвиговому течению, компоненты скорости которого равны

$$u_1 = u_2 = 0 \quad \text{и} \quad u_3 = Gx_2, \quad (43)$$

где G — градиент скорости, то эта частица в общем случае начинает вращаться. Джеффри [47] описал это вращение индивидуальной сферической частицы при помощи угловой скорости поворота осей частицы

$$d\theta_1/dt = [G(r_e^2 - 1)/4(r_e^2 + 1)] \sin 2\theta_1 \sin 2\phi_1, \quad (44)$$

$$d\phi_1/dt = [G/(r_e^2 + 1)](r_e^2 \cos^2 \phi_1 + \sin^2 \phi_1), \quad (45)$$

где θ_1 и ϕ_1 — эйлеровские углы, определяемые в соответствии с рис. 7.5, а r_e — отношение осей сфероидов. Обычно $r_e > 1$ для стержней и $r_e < 1$ для дисков.

Интегрирование этих выражений приводит к следующим уравнениям:

$$\operatorname{tg} \theta_1 = Cr_e/[r_e^2 \cos^2 \phi_1 + \sin^2 \phi_1]^{1/2}, \quad (46)$$

$$\operatorname{tg} \phi_1 = r_e \operatorname{tg} [2\pi t/T + k], \quad (47)$$

в которых константы интегрирования C и k соответствуют орбитальной постоянной и исходному фазовому углу. Величина T представляет период вращения сфероидов вокруг оси вихря и выражается соотношением

$$T = (2\pi/G)(r_e + r_e^{-1}). \quad (48)$$

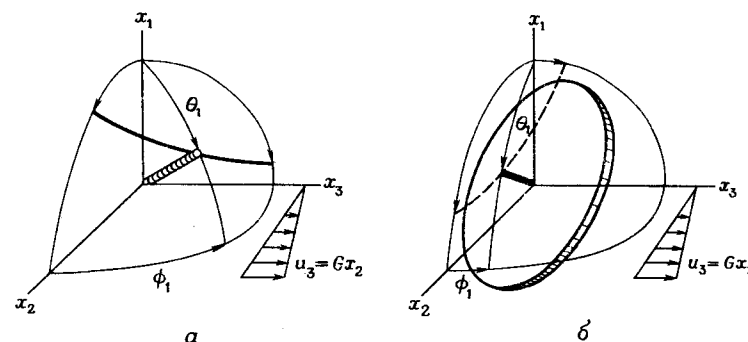


Рис. 7.5. Координатная система для описания ориентации стержней (а) и дисков (б) при сдвиговых деформациях.

Эти соотношения тщательно проверены для частиц, суспендированных в ньютоновской среде [46]. Установлено, что в отсутствие броуновского движения константы интегрирования C и k действительно являются константами движения. Таким образом, в ньютоновской суспензионной среде одиночная осесимметричная частица остается на своей первоначальной орбите и неограниченно вращается, никогда не достигая какой-то определенной равновесной ориентации. Недавно Окагава и др. [48] использовали этот подход для описания поведения свободной суспензии осесимметричных частиц с произвольной исходной ориентацией.

В связи с тем, что микрореология суспендированных сфероидов изучена хорошо, можно вывести релогическое уравнение состояния из течения суспензий и на его основе получить уравнения, в которых неизвестные функции выражены через свойства самих частиц. Такие расчеты были выполнены в работах Котака [49] и Гизкуса [50]. Общая динамическая релогическая теория для частиц с осевой симметрией была сформулирована Бриннером [6]. Эта теория применима к любому типу гомогенного течения, установившегося или не установившегося, включая течение при одноосном растяжении. Течение таких суспензий характеризуется функцией вязкости, уже известной из предыдущих работ, и двумя неравными разностями нормальных напряжений. Эти разности нормальных напряжений исчезают лишь для разбавленных суспензий сферических частиц, и потому лишь поведение таких суспензий является ньютоновским при конечных скоростях сдвига.

Для описания течения большинства других осесимметричных частиц необходимо введение двух функций нормальных напряжений: первая разность нормальных напряжений ($T_{11} - T_{22}$) положительна и большая по величине, а вторая разность нормальных напряжений ($T_{22} - T_{33}$) отрицательна и малая по величине. Исключением является случай «не взаимодействующих» гантелей, в котором вторая разность нормальных напряжений исчезает по геометрическим соображениям [6]. В этих разделах используется обычное обозначение разностей нормальных напряжений: 1 — направление течения, 2 — направление градиента скорости, 3 — нейтральное направление вопреки координатной системе, показанной на рис. 7.5.

Выражения для неустановившихся нормальных напряжений и вязкости в суспензии частиц со статистической исходной ориентацией, не испытывающих столкновений в отсутствие броуновского движения, получены Окагавой и др. [48]. Типичные результаты для удлиненных сфероидов с соотношением осей, равным 10, показаны на рис. 7.6. И средняя вязкость, и средние разности нормальных напряжений флуктуируют во времени, причем разности нормальных напряжений четыре раза изменяют знак в процессе вращения частицы. Эта флуктуация обусловлена сильной зависимостью скорости вращения каждой частицы от ее исходной ориентации. Разности нормальных напряжений обращаются в нуль, когда распределение ориентаций симметрично относительно оси $X_1 X_3$. Экспериментальные исследования Окагавы и Мейсо-

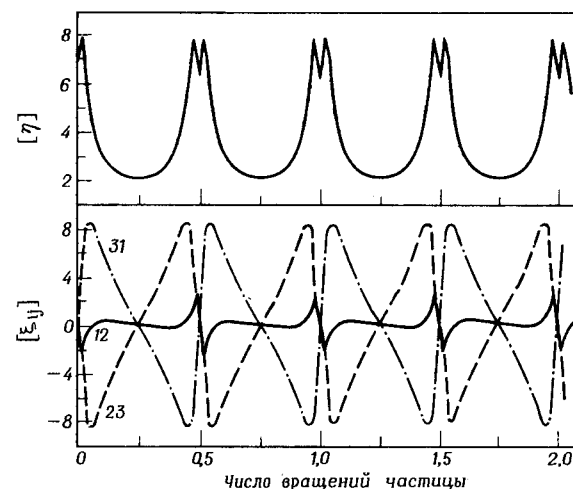


Рис. 7.6. Изменения внутренней вязкости $[\eta]$ и трех разностей нормальных напряжений ξ_{12} , ξ_{23} и ξ_{31} для системы удлиненных сфероидов ($r_e = 10$) [48].

на [51] подтвердили ожидаемую осцилляцию функции распределения. Эта осцилляция оказывается демпфированной в результате разброса отношения осей частиц, а также вследствие их взаимодействия. Поэтому после нескольких оборотов частицы в плоскости, определяемой направлением течения и градиентом скорости, устанавливается равновесное распределение.

Поскольку в суспензии конечной концентрации можно ожидать существования исходного распределения ориентаций, то эффекты, наблюдавшиеся Окагавой и др. [48], должны быть существенны, когда суспензионной средой является вязкоупругая жидкость. При установившемся течении суспензионной среды в ней могут развиваться такие нормальные напряжения, которые несовместимы с нормальными напряжениями, возникающими вследствие распределения ориентации осесимметричных частиц. В связи с этим при течении суспензий осесимметричных частиц в вязкоупругой жидкости возможно появление необычных эффектов.

Б. Суспензии жестких осесимметричных частиц в вязкоупругих жидкостях

Ряд заметных различий в поведении суспензий дисков и стержней в ньютоновской и неньютоновской средах установлен Гоутьером и др. [52]. Первое заключается в медленном изменении орбитальной кон-

станты C при малых градиентах скоростей. Однако выше определенной критической скорости сдвига диски ориентируются осями, вокруг которых они вращаются, вдоль направления градиента скорости и прекращают вращаться. Такое состояние сохраняется и при дальнейшем увеличении градиента скорости.

Скорость достижения равновесной ориентации иллюстрируют данные табл. 7.1, в которой в качестве меры степени ориентации при-

Таблица 7.1

Ориентация в суспензии дисков^a при сдвиговом течении [52]

Суспензионная среда	Время t/T	Поверхность		
		S_{32}	S_{31}	S_{21}
Вязкоупругая	0	0,304	0,638	0,539
	0,25	0,034	0,981	0,132
	1,0	0,026	0,934	0,116
	35,0	0,013	0,996	0,049
Ньютоновская	360	0,215	0,861	0,221

^a $r_e = 0,1340$.

нята средняя площадь проекции диска на соответствующую координатную плоскость. Видно, что равновесная ориентация почти достигается за 0,25 оборота частицы.

Недавно Лил [53] показал, что как изменение орбиты, так и существование критической скорости сдвига можно объяснить наличием вязкоупругих свойств у суспензионной среды. Для тонких тел, суспендированных в вязкоупругой жидкости второго порядка, уравнения Джеффери принимают вид

$$d(\lg \theta_1)/dt = G + K M_1 (1 + 2 E_1) G \sin^2 \theta_1 \lg \phi_1 (\sin^2 \phi_1 - \cos^2 \phi_1), \quad (49a)$$

$$dC/dt = -K M_1 (1 + 2 E_1) G \sin^2 \theta_1 \sin^2 \phi_1 C, \quad (49b)$$

где K — параметр, пропорциональный $(T_{11} - T_{33})/G^2$, M_1 — функция, зависящая только от формы частицы, и

$$2 E_1 = -(T_{11} - T_{22})/(T_{11} - T_{33}).$$

Для ньютоновской жидкости $K = 0$, и эти уравнения переходят в уравнения (44) и (46), когда $r_e \gg 1$. Для большинства полимерных растворов множитель $K M_1 (1 + 2 E)$ будет положительным. Поэтому для стержней

эти уравнения показывают, что орбитальная константа должна стремиться к равновесному значению $C = 0$, что и наблюдается в действительности.

Величина критической скорости сдвига определяется соотношением

$$G_{кр}^2 = -(16/r_e) \left[\eta / \lim_{G \rightarrow 0} \frac{T\langle 22 \rangle - T\langle 33 \rangle}{G^2} \right]. \quad (50)$$

Хотя расчеты и предсказания теории Лила относятся лишь к тонким стержням, достаточно хорошее соответствие с этой теорией было получено как для изменения орбиты вращения в опытах Гоутиера и др. [52], так и для критических скоростей сдвига в опытах Бартрема и др. [54].

В. Концентрированные дисперсии жестких частиц

Реологическое поведение концентрированных дисперсий очень сложно вследствие эффектов миграции частиц и наличия взаимодействия между ними. Область концентраций, в которой становятся заметными эти эффекты, зависит от формы частиц, суспензионной среды, характера взаимодействия между частицами и температуры. Миграция частиц при паузельевском течении детально исследована в работах Карниса и др. [55].

При изучении постоянного или осциллирующего течения суспензий, содержащих жесткие сферы с концентрацией 5–30%, через жесткие трубки вблизи стенок наблюдается образование зон, в которых жесткие частицы отсутствуют. Этот эффект сильно влияет на величину вязкости при капиллярном течении [44], поскольку образующаяся при этом структура типа «ядро—оболочка» заметно снижает вязкость.

Взаимодействие между частицами может оказывать самое разнообразное влияние на реологическое поведение. При низких напряжениях сдвига взаимодействие может приводить к появлению предела текучести и так называемого «сдвигового утолщения», к увеличению вязкости с увеличением напряжения сдвига или к более часто наблюдаемому уменьшению вязкости с увеличением напряжения сдвига. Разности нормальных напряжений при еще более высоких концентрациях были измерены Хайгейтом и Хорлоу [57, 58]. При объемных концентрациях выше 40% Хоффман [59] наблюдал разрывы на зависимостях вязкости от скорости сдвига, которые были объяснены отталкиванием двойного слоя и наличием дисперсионных сил.

Хэшису с сотр. [60, 61] привели доказательства существования перехода Кирквуда—Элдера, т.е. перехода порядок—беспорядок в суспензиях монодисперсных частиц индуцированного дальнедействующими вандерваальсовыми силами. В связи со сложностью реологического поведения таких в высшей степени «нелинейных» и непредсказуемых жидкостей единого мнения о том, как их изучать, не существует.

Оноги, Матсумото и их сотрудники [62—64] начали осуществлять обширную программу исследования реологических свойств концентрированных суспензий на основе общей нелинейной теории вязкоупругости.

В теории вязкоупругости все реологические свойства в принципе могут быть описаны с помощью спектра времен релаксации. Равновесный модуль сдвига G^0 может быть представлен уравнением

$$G^0 = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) d \ln \tau, \quad (51)$$

в котором $H(\tau)$ — распределение времен релаксации, а величина $H(\tau) d \ln \tau$ характеризует вклад процессов с временами релаксации, заключенными в интервале $\ln \tau$ и $\ln \tau + d \ln \tau$. Зависимость от времени характеризуется с помощью релаксационного модуля

$$G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d \ln \tau. \quad (52)$$

Вязкость при нулевой скорости сдвига выражается соотношением

$$\eta_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau H(\tau) d \ln \tau, \quad (53)$$

а равновесная податливость J_e^0 — соотношением

$$J_e^0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \tau^2 H(\tau) d \ln \tau / [\int_{-\infty}^{+\infty} \tau H(\tau) d \ln \tau]^2. \quad (54)$$

Вязкость и равновесная податливость при сдвиге определяются процессами с большими временами релаксации. Коулман и Марковитц [16] показали, что равновесная податливость при сдвиге может быть выражена через первую разность нормальных напряжений. Аналогичным образом можно получить соотношения между величинами, характеризующими периодическую деформацию с частотой ω , и параметрами медленного установившегося течения η_0 и J_e^0

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''(\omega)/\omega, \quad (55)$$

$$J_e^0 = (1/\eta_0^2) \lim_{\omega \rightarrow 0} G'(\omega)/\omega, \quad (56)$$

где G' — так называемый модуль накопления (модуль упругости) при сдвиге, а G'' — модуль потерь при сдвиге. Оба этих модуля зависят от частоты.

Соотношения между параметрами установившегося течения и вязкоупругими модулями может служить прекрасной основой для проникновения в природу процессов, для сравнения их временных шкал и специфического вклада в реологическое поведение.

Исследования Матсумото и др. [64], проведенные на дисперсиях сшитых частиц из сополимера полистирола с дивинилбензолом

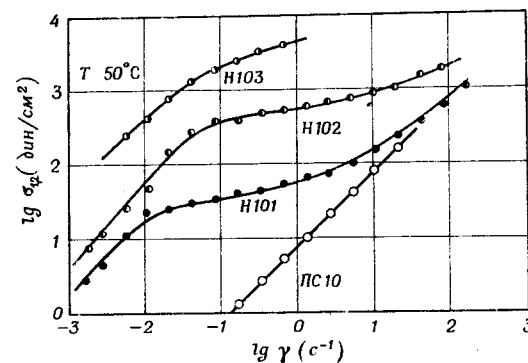


Рис. 7.7. Кривые течения трех дисперсных систем Н101, Н102 и Н103, содержащих соответственно 10, 20 и 30 вес. % частиц сополимера стирола с дивинилбензолом, диспергированных в растворе полистирола ПС10 [64]. γ — скорость сдвига.

в 10%-ном растворе полистирола в диэтилфталате, наглядно демонстрируют все упомянутые выше реологические осложнения. Кривые течения этих дисперсных систем приведены на рис. 7.7. Суспензионная среда ПС10 — ньютоновская жидкость. Однако все дисперсии являются неньютоновскими жидкостями, и лишь при малых скоростях сдвига вязкость становится постоянной. При промежуточных скоростях сдвига на кривых течения наблюдается плато. Авторы отмечают, что результаты при высокой скорости сдвига могут быть представлены в соответствии с уравнением Кейссона [65]

$$T_{12}^{1/2} = t_0^{1/2} + aG^{1/2}, \quad (57)$$

которое позволяет определить значение t_0 , характеризующее предел текучести. Это значение хорошо согласуется с величиной напряжения сдвига в области плато на кривых течения.

Результаты, полученные при периодических режимах деформации, представлены на рис. 7.8 в зависимости от частоты и амплитуды деформации. При низких частотах деформации значения G' и G'' не зависят от амплитуды деформации, как того требует линейная теория вязкоупругости. Более того, кривая течения сливается с зависимостью G'' от частоты при частотах, меньших 10^{-2} Гц. К сожалению, данные по нормальным напряжениям не были опубликованы, что не позволяет проверить переход к предельному режиму для модуля накопления.

Рассчитанный на основании этих данных спектр времен релаксации приведен на рис. 7.9. Близкие по форме спектры получены и для дисперсий больших концентраций. Влияние концентрации на спектр проявляется прежде всего в его смещении в область больших времен релак-

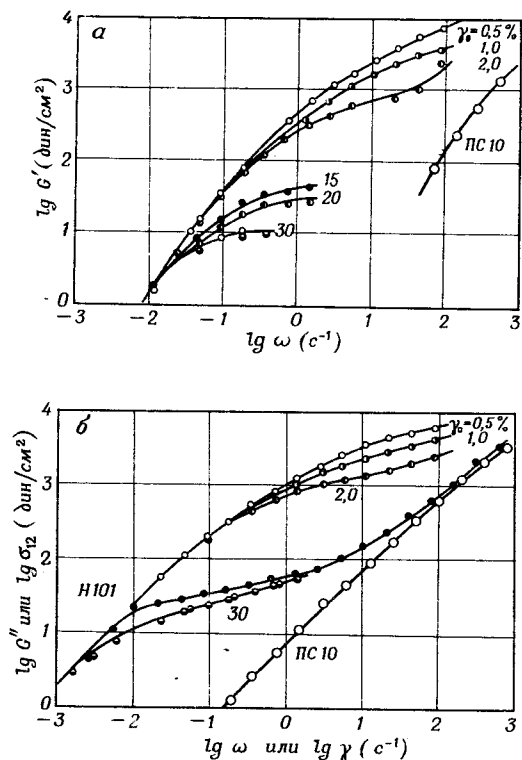


Рис. 7.8. Изменение модулей G' и G'' при периодических режимах деформации [64].

а — частотная зависимость модуля накопления G' для суспензии Н101 при различных амплитудах деформации γ_0 и для суспензионной среды РС10 при 50°C .

б — частотная зависимость модуля потерь G'' для суспензии Н101 при различных амплитудах деформации γ_0 и температуре 50°C и для суспензионной среды РС10; зачерненными знаками обозначены кривые течения (зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига) для суспензии Н101.

сации. Схематически спектр времен релаксации может быть представлен тремя областями (рис. 7.10). При малых временах спектр имеет типичную клиновидную форму, характерную для полимерных молекул суспензионной среды. При промежуточных временах наблюдается плато высокоэластичности или прямоугольное распределение времен релаксации, возникающее вследствие наличия зацеплений между молекулами и из-за присутствия суспендированных частиц. Высота спектра в этой области зависит от концентрации полимера и частиц и от величины деформации. При больших временах появляется еще одно плато. Время релаксации, при котором это второе плато исчезает, зависит от темпе-

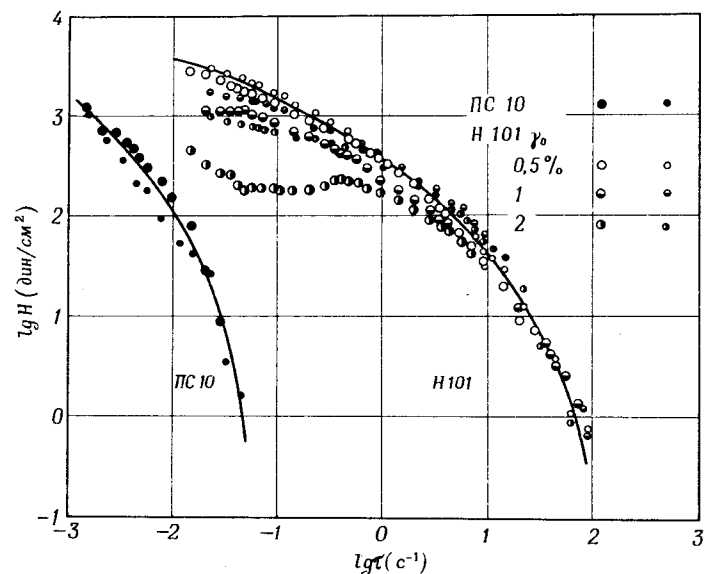


Рис. 7.9. Спектр времен релаксации суспензионной среды РС10 и суспензии Н101 при различных амплитудах деформации и температуре 50°C [64].

Малыми кружками обозначены данные, полученные из зависимости G'' , а большими кружками — из зависимости G' .

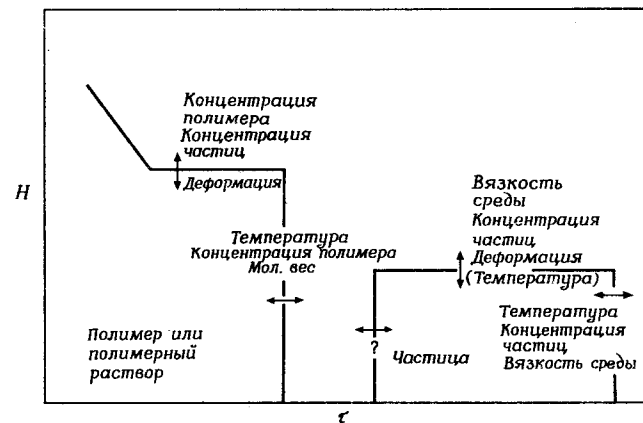


Рис. 7.10. Диаграмма спектра времен релаксации суспензии твердых частиц в расплаве полимера или в концентрированном полимерном растворе [64].

ратуры, концентрации частиц и вязкости суспензионной среды, но не зависит от деформации. Наблюдаемое при установившемся течении кажущееся напряжение предела текучести относится к этому второму плато.

V. РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ДЕФОРМИРУЕМЫХ КАПЕЛЬ

A. Микрореология деформируемых капель

Когда суспензия жидких капель подвергается течению, то напряжения, возникающие в суспензионной среде, стремятся деформировать и ориентировать каплю. В жидкой капле, на поверхности которой отсутствуют инородные добавки или поверхностно-активные вещества, сдвиговые напряжения при течении передаются непрерывным образом через поверхность раздела капля—среда и, таким образом, создают внутри каплю градиент скорости, который в свою очередь приводит к возникновению внутренней циркуляции. Напряжения, нормальные к поверхности раздела, не являются непрерывными и определяют форму каплю в соответствии с уравнением Лапласа

$$\Delta p = \gamma [b_{(1)}^{-1} + b_{(2)}^{-1}], \quad (58)$$

где Δp — перепад давления на границе раздела, γ — межфазное натяжение и $b_{(1)}$ и $b_{(2)}$ — радиусы кривизны поверхности раздела.

Поверхностно-активные вещества ингибируют внутреннюю циркуляцию, если межфазный слой сам воспринимает сдвиговое напряжение, т.е. действует как твердая мембрана. В этом случае непрерывность сдвигового напряжения при переходе через поверхность раздела не является необходимой и с реологической точки зрения жидкая капля ведет себя подобно твердой сфере [66], в результате чего возрастает вязкость.

Рассчитав скорости внутри и снаружи капли в предположении непрерывности сдвигового напряжения, Тейлор [67] показал, что при куэттовском течении перепад давления на границе раздела определяется выражением

$$\Delta p = 4 G \eta_0 (19\lambda + 16)/(16\lambda + 16) \sin 2\phi_1, \quad \lambda = \eta_1/\eta_0, \quad (59)$$

в котором η_0 — вязкость суспензионной среды, η_1 — вязкость суспендированной жидкости и ϕ_1 — ориентация по отношению к направлению течения. Величина Δp изменяет знак в каждом квадранте, так что капля подвергается последовательным растягивающим и сжимающим напряжениям.

Эти разности давлений будут восприниматься каплей в том случае, когда ее поперечное сечение в экваториальной плоскости имеет эллип-

тическую форму, описываемую уравнением

$$r = b(1 + D \sin 2\phi_1), \quad (60)$$

в котором b — радиус недеформированной капли. Для малых деформаций величина D , равная отношению вязких сил к силам поверхностного натяжения, выражается уравнением

$$D = (G b \eta_0 / \gamma) (19\lambda + 16)/(16\lambda + 16). \quad (61)$$

Когда величина p превысит силу, обусловленную поверхностным натяжением, т.е. когда

$$4 G \eta_0 (19\lambda + 16)/(16\lambda + 16) > 2\gamma/b, \quad (62)$$

капля разорвется. При куэттовском течении это должно произойти при $D = 1/2$. Эксперименты Румшайдта и Мейсона [68] на ньютоновских системах подтвердили существование критерия разрушения для значений λ , изменяющихся в пределах от 10^{-4} до 2. При больших значениях λ разрыв капель в куэттовском течении не наблюдался. В этом случае по мере увеличения градиента скорости эллипсоидные капли достигают предельной деформации и располагаются своими большими осями вдоль направления течения. Позднее Торза и др. [69] подтвердили это наблюдение и теоретически показали, что капли не разрушаются при $\lambda > 3$.

При других типах течения форма капель будет отличаться от той, которая предсказывается уравнением (60). Для пуазейлевского течения форма капель была рассчитана Хистрони и Хабером [70].

Кох [71], рассмотрев влияние разности вязкостей и межфазного натяжения, получил выражения для деформации и ориентации капель в случае малых деформаций. Эти выражения имеют вид

$$D = 5(19\lambda + 16)/[4(\lambda + 1)\{(20k)^2 + (19\lambda)^2\}^{1/2}],$$

$$\phi = 1/4\pi + 1/2 \operatorname{tg}^{-1}(19\lambda/20k), \quad k = \gamma/\eta_0 G b. \quad (63)$$

Таким образом, в том случае, когда доминирует поверхностное натяжение, $\phi \rightarrow \pi/4$; когда же доминирует вязкость, $\phi \rightarrow \pi/2$. Поэтому ориентация в потоке является чувствительной мерой относительного соотношения вязкости и межфазного натяжения. Анализ вязкоупругих жидкостей с этих позиций еще не проводился, и потому влияние вязкоупругости может быть выявлено лишь экспериментально.

Гоутиер и др. [52] обнаружили, что деформация вязкоупругих капель, суспендированных в ньютоновской суспензионной среде, количественно не подчиняется уравнениям Ньютона. Капли оказываются деформируемыми в меньшей степени. Когда эти результаты были проанализированы на основании теории Коха, то оказалось, что хорошее соответствие экспериментальных результатов с этой теорией на-

блюдается, если предположить, что отношение вязкостей и величина межфазного натяжения изменяются. Как видно из данных рис. 7.11, если значение λ изменяется от 2,84 до 3,5, зависимость ориентации от деформации хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Ориентация не зависит от величины межфазного натяжения. Это повышение отношения вязкостей можно объяснить тем, что значение 2,84 получено при измерениях вязкости суспендированной жидкости при значительно больших скоростях сдвига, чем в экспериментах по изучению деформации. Как следует из рис. 7.12 экспериментальные данные по зависимости ориентации от параметра Gb (произведение градиента скорости на радиус частицы) могут быть описаны теоретически лишь при условии, что межфазное натяжение возрастает. Таким образом, отсутствие деформируемости вязкоупругих капель, суспендированных в ньютоновской жидкости, является следствием кажущегося увеличения межфазного натяжения.

Еще одно интересное наблюдение Бартрема и др. [54] относится к деформации вязкой капли при отсутствии межфазного натяжения. В этом случае теория Коха [71] предсказывает, что для $\lambda > 1$ деформация и ориентация периодически меняются без демпфирования с периодом $T = 2\pi/G$. Эти предсказания были подтверждены для капель ньютоновской жидкости. Поведение капель вязкоупругой жидкости, помещенных в менее вязкую вязкоупругую среду, совершенно иное. Сферические вначале капли вытягиваются вдоль нейтральной оси (оси вихря). При увеличении этой продольной деформации капля превращается в нитеподобное образование, а затем распадается на тонкие ци-

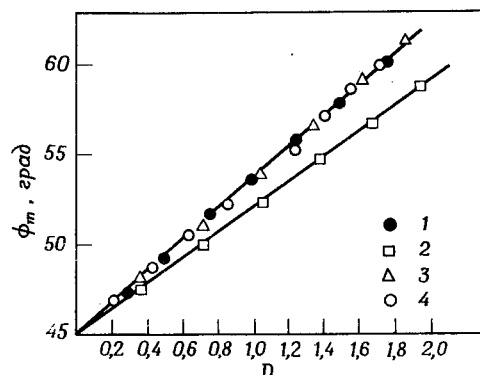


Рис. 7.11. Зависимость угла ориентации ϕ_m от деформации сдвига D вязкоупругой капли, рассчитанная на основании уравнения (63).

1) экспериментальные значения; 2) $\lambda = 2,84$, $\gamma = \gamma_0$ (так же, как в работе [52]; 3) $\lambda = 3,5$, $\gamma = \gamma_0$; 4) $\lambda = 3,5$, $\gamma = 1,66 \gamma_0$.

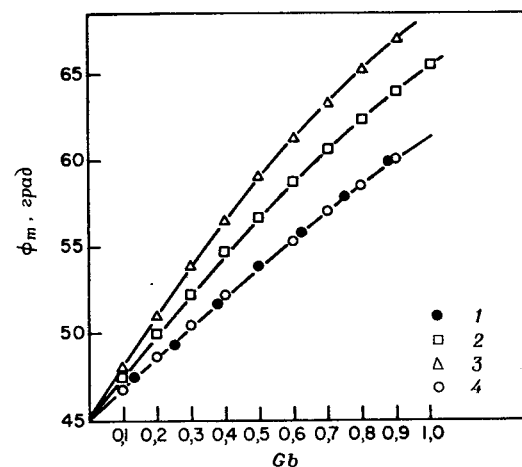


Рис. 7.12. Зависимость угла ориентации ϕ_m при сдвиговой деформации вязкоупругой капли от произведения скорости сдвига G на радиус частицы b . Зависимость получена на основании уравнения (63).

Обозначения 1—4 см. в подписи к рис. 7.11. Значения параметров $\lambda = 2,84$ и $\gamma = \gamma_0$ такие же, как в работе [52].

линдрические капельки. Аналогичное поведение наблюдалось и для вязкоупругих капель с конечным значением межфазного натяжения. Это первое наблюдение того факта, что вязкая капля не превращается в эллипсоид вращения в плоскости, определяемой направлением потока и направлением градиента скорости, как это предсказывают все существующие теории.

Б. Макрореология суспензий деформируемых капель

Реологические уравнения состояния течения разбавленной суспензии деформируемых капель были выведены Шоултером и др. [72]. Выражение для вязкости имеет вид

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5\lambda + 2}{2\lambda + 1} \cdot \phi \right). \quad (64)$$

Этот результат впервые был получен Тейлором [73]. Разности нормальных напряжений выражаются следующими соотношениями:

$$T_{\langle 11 \rangle} - T_{\langle 22 \rangle} = \frac{1}{2} \left(\frac{b\phi}{\gamma} \right) \left[\frac{(19\lambda + 16)^2}{20(\lambda + 1)^2} \right] (\eta_0^2 G^2),$$

$$T\langle 22 \rangle - T\langle 33 \rangle = -\frac{1}{14} \left[\frac{58\lambda^2 + 122\lambda + 100}{(\lambda + 1)(19\lambda + 16)} \right] [T\langle 11 \rangle - T\langle 22 \rangle], \quad (65)$$

в которых b — радиус капли, a — межфазное натяжение. В предельном случае, когда $\lambda \rightarrow \infty$, выражение (64) переходит в формулу Эйнштейна для жестких сфер, однако нормальные напряжения при этом не исчезают. Реологические уравнения состояния для суспензий жестких и вязкоупругих сфер были получены Роско [74].

Взаимодействие между частицами при пуазейлевском течении изучено Гоутиером и др. [75]. Установлено, что капли как вязкоупругой, так и ньютоновской жидкостей при течении мигрируют по направлению к оси канала. Скорость этого перемещения возрастает с увеличением размера частиц и больше, чем скорость миграции жестких частиц сравнимого размера.

В последнее время Вадас и др. [76] провели обширное исследование поведения концентрированных эмульсий амилацетата в водных растворах глицерина. Размер большинства частиц эмульсии находился в пределах 1—3 мкм, и в связи с этим их деформацией при сдвиге можно было пренебречь. Кривые течения и первая разность нормальных напряжений, полученные при помощи вискозиметра типа «конус—плоскость», показаны на рис. 7.13. Величина нормальных напряжений и их зависимость от скорости сдвига крайне необычны. Нормальные напряжения постоянны и не уменьшаются с увеличением скорости сдвига и по своей величине примерно на порядок больше, чем напряжения сдвига. В противоположность ожидаемому нормальные напряжения больше для концентрации эмульсии 50 об.%, чем для концентрации 70 об.%. Сравнение этих данных с результатами Оноги и др. [64] для суспензий с частицами сшитого полистирола позволяет предположить, что если бы данные результаты были бы получены при меньших скоростях сдвига, то авторы имели бы ожидаемые предельные значения вязкости и нормального напряжения и данные характеризовали бы область плато, обусловленную взаимодействием между частицами.

Профили скоростей в пуазейлевском течении, приведенные на рис. 7.14, показывают, что в результате миграции частиц в центре канала возникают пробки при течении.

Разрушение жидких капель при течениях, отличных от сдвигового, детально не исследовалось. Миками и др. [77] недавно проанализировали стабильность и разрушение растягиваемых цилиндрических жидких струй из вязкой жидкости, суспендированных в несмешиваемой вязкой жидкости, которая подвергалась течению при растяжении. Установлено,

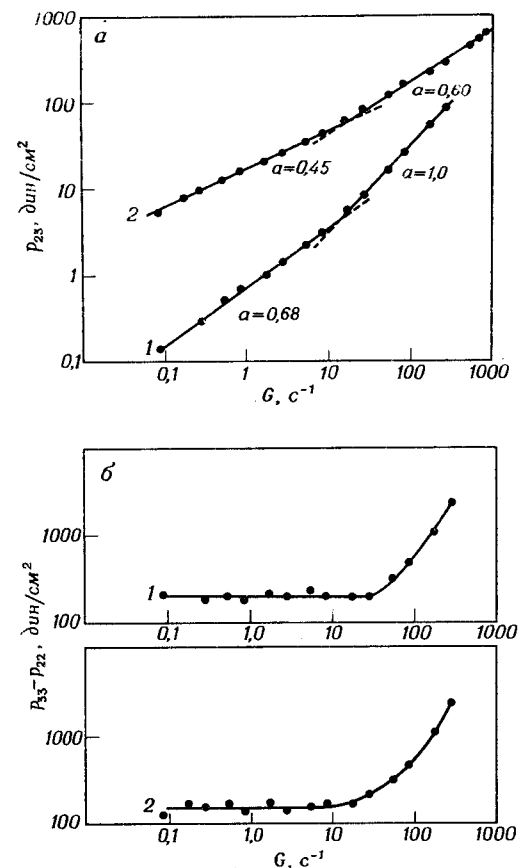


Рис. 7.13. Кривая течения (а) и первая разность нормальных напряжений (б) для эмульсий амилацетата в водных растворах глицерина [76].

Концентрация эмульсии, об. %: 1) 50; 2) 70.

что при больших значениях λ цилиндрические струи удлиняются и превращаются в нити очень малого диаметра. Они остаются стабильными достаточно долгое время, пока, наконец, не происходит дробление на капли очень малых размеров. При меньших скоростях растяжения образующиеся ниточки были тоньше. Эти наблюдения важны для смесей полимер—полимер, поскольку при входе в капилляр смесь, несомненно, подвергается растяжению при течении.

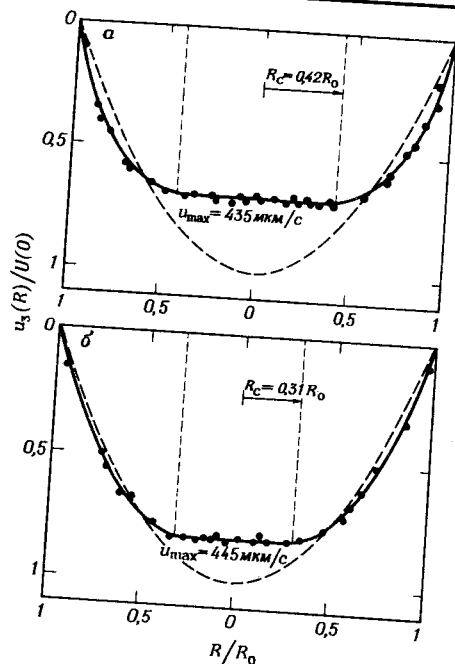


Рис. 7.14. Профиль скорости при сдвиговом течении эмульсий амилацетата в водных растворах глицерина [76]. R_c — радиус ядра, u_{\max} — максимальная скорость.

VI. РЕОЛОГИЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для придания необходимых физических свойств конечным изделиям и для контролирования процессов переработки в полимеры, как правило, вводят жесткие наполнители. Целью введения наполнителей может быть придание полимерам жесткости и предотвращение коробления литых изделий. Такие наполнители обычно инертны. Наполнители могут вводиться также для повышения ударной вязкости, как, например, в случае ударопрочных полистирола и полипропилена, в которые добавляют диспергированные частицы каучука, позволяющие реализовать высокую вязкость при ударе. Для улучшения перерабатываемости изделий в резиновой промышленности широко используют сажи (том 2, гл. 19); путем подбора соответствующего типа и структуры сажи удается оптимизировать взаимодействие сажи с полимером.

Осесимметричные частицы, такие, как волокна или хлопьевидные частицы, используемые для увеличения модуля и температур размягчения,

обычно считаются усиливающими наполнителями. Контроль за ориентацией таких наполнителей в процессах переработки является решающим фактором для достижения необходимых физических свойств.

Наконец, можно отметить, что самостоятельное значение в качестве композитов приобретают сильно наполненные полимерные системы (50 вес.%, например полимеры, усиленные стеклянными волокнами, и компаунды, в которых используются минеральные наполнители. Применение композитов на основе полимеров и керамических порошков позволяет создавать изделия сложной формы [78].

С точки зрения широкого использования наполненных полимеров вызывает удивление тот факт, что их реология остается мало изученной. Частично это можно объяснить тем, что влияние жестких инертных наполнителей считается достаточно понятным. Однако необходимо потратить немало сил для нахождения условий обработки поверхности наполнителей с целью оптимизации их физических свойств. С позиций получения облегченных высокопрочных композитов придание необходимой ориентации наполнителю в процессе переработки материала становится одним из решающих факторов.

Поведение инертного наполнителя при течении можно проиллюстрировать измерениями на полипропилене, наполненном карбонатом кальция. Зависимость вязкости и первой разности нормальных напряжений от напряжения сдвига, полученная в работе Хана [79], приведена на рис. 7.15. Как и следовало ожидать, вязкость сильно возрастает с увеличением содержания наполнителя, однако нормальные напряжения при этом снижаются. При высоких скоростях сдвига, типичных для условий переработки, влияние предела текучести не проявляется. Виноградов с сотр. [80] исследовал влияние сажи на реологическое поведение полиизобутилена. Кривые течения, представленные на рис. 7.16, свидетельствуют о наличии плато при малых скоростях сдвига, а следовательно, и о существовании предела текучести. Было также установлено, что введение сажи уменьшает разбухание струи при выходе из формующего инструмента, что, естественно, улучшает перерабатываемость. Присутствие сажи оказывает небольшое влияние на разрушение расплава, о чем свидетельствует грубая поверхность экструдата. Аналогичные результаты получены также Лимом [81], а также Уайтом и Краудером [82].

Хотя при высоких напряжениях сдвига существование предела текучести мало влияет на процесс течения, оно может проявляться в других процессах, таких, как заполнение пресс-форм при литье под давлением. При исследовании литьевых свойств сильно наполненных фенольных компаундов Бек [83] обнаружил, что пресс-форма заполняется струей; таким образом, образующаяся при входе в пресс-форму твердая струя достигает противоположной стенки пресс-формы и, изгибаясь под давлением, заполняет ее.

Несмотря на всю важность, процесс ориентации осесимметричных наполнителей типа волокон и чешуек широко не исследовался. Зависи-

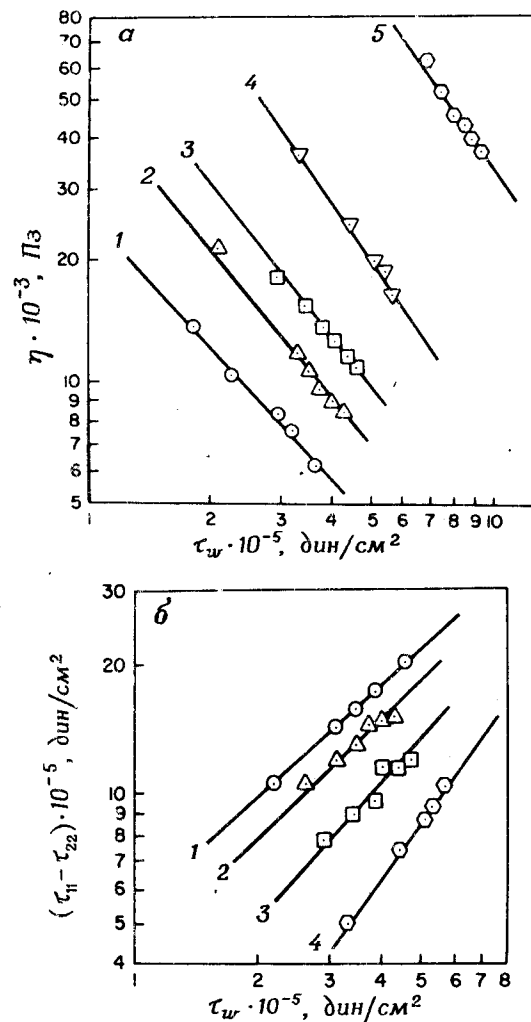


Рис. 7.15. Вязкость и первая разность нормальных напряжений расплава полипропилена, наполненного карбонатом кальция [18].

Концентрация CaCO_3 , вес. %: 1) 0,0; 2) 10; 3) 20; 4) 40; 5) 70.

мость разрывной прочности наполненных 40% стеклянных волокон пластин поликарбоната, полученных литьем под давлением, от направления течения при литье показана на рис. 7.17. Эти данные, заимствованные из работы Холла с сотр. [84], свидетельствуют о том, что

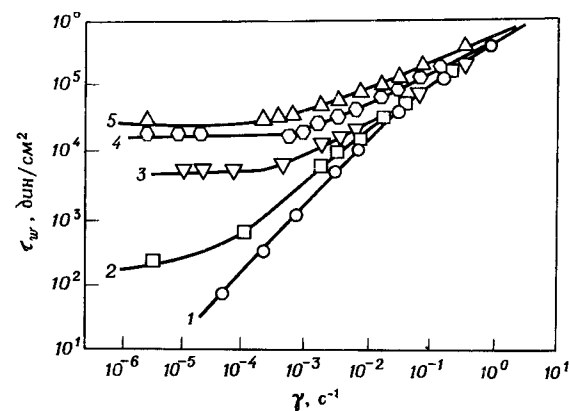


Рис. 7.16. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига для полиизобутилена, наполненного сажей [18].

Концентрация сажи, об. %: 1) 0,0; 2) 2,5; 3) 5,0; 4) 9,0; 5) 13,0.

разрывная прочность меняется от 1540 кг/см² для направления вдоль течения до 770 кг/см² для направления, перпендикулярного течению при заполнении пресс-формы. Гоедтлер [85—87] исследовал влияние течения через сходящиеся каналы на ориентацию наполнителя и установил, что путем выбора оптимальных условий входа струи в пресс-форму

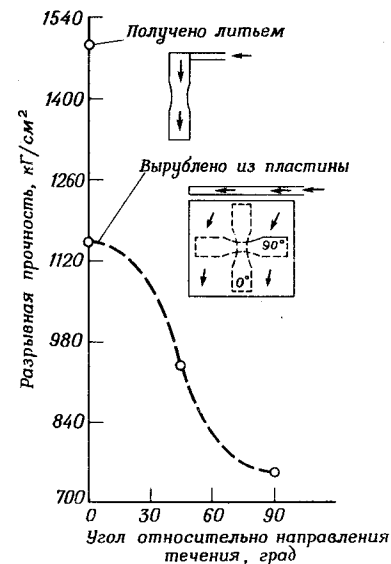


Рис. 7.17. Зависимость разрывной прочности наполненных 40% стеклянных волокон пластин поликарбоната от направления течения при литье [84].

прочность композитов, содержащих до 40% волокон, может быть увеличена от 490 до 1900 кг/см².

Данные о вязкости и разрывной прочности композитов, усиленных смесью наполнителей в виде волокон и шариков, опубликованы Робертсом и Хиллом [88].

В работе Уиллермита и др. [78] при исследовании принципов литья под давлением композиций на основе фенольных смол, наполненных карбидом кремния, использована способность сильно наполненных композитов к образованию пробок при течении. Литьем под давлением таких композитов удается получить изделия сложной конфигурации. Следующим технологическим этапом является карбонизация фенольной смолы при высокой температуре. После ее завершения углерод начинает реагировать с парами кремния, приводя к образованию карбида кремния, который капсулирует уже имевшийся карбид кремния. Во всех этих операциях важно, чтобы изделие сохраняло свою форму. Исследования показали, что как формуемость изделия, так и изменение его размеров после введения карбида кремния зависит от распределения частиц по размерам. Реологические свойства этих композиций изучали при заполнении спиральных пресс-форм. Показателем формуемости и течения являлась длина спирали, полученная литьем при постоянном давлении впрыска и постоянной температуре пресс-формы.

Как видно из данных рис. 7.18, длина пути расплава в пресс-форме сильно зависит от объемной доли и размера частиц наполнителя. Как

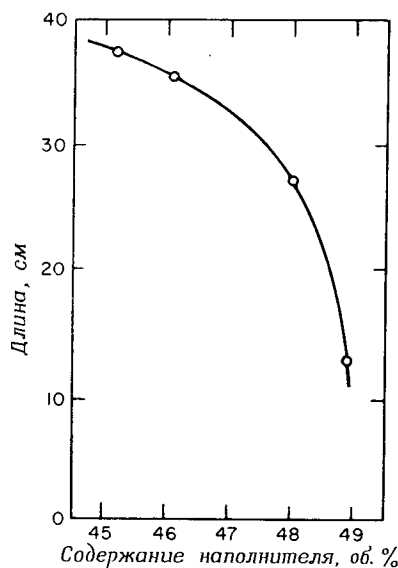


Рис. 7.18. Зависимость длины спирали для фенольной композиции, наполненной карбидом кремния, от объемной доли наполнителя [78].

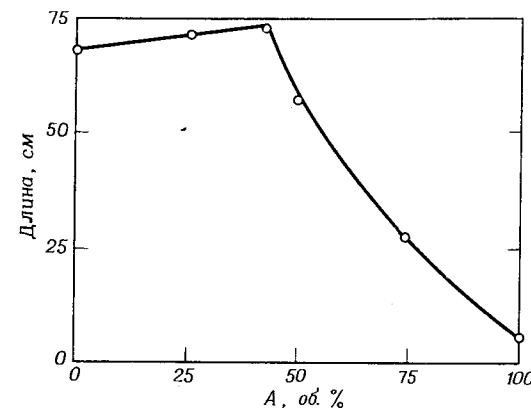


Рис. 7.19. Зависимость длины спирали для фенольной композиции, наполненной карбидом кремния (47 об. %), от распределения частиц наполнителя по размерам.

A — объемная доля мелких частиц наполнителя в бимодальном распределении при общем постоянном объеме наполнителя.

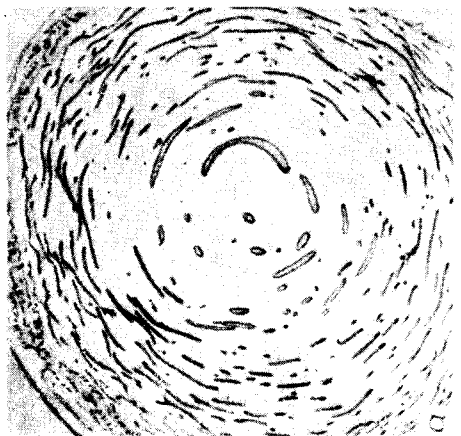
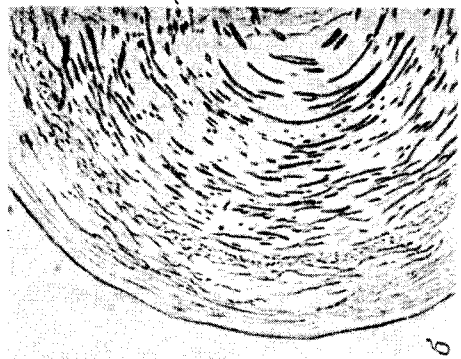
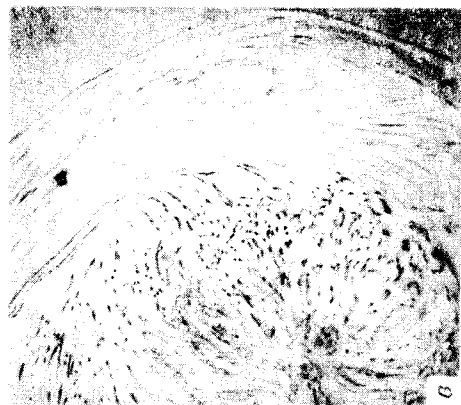
показывает рис. 7.19, при постоянной объемной доле наполнителя длина спирали может быть изменена путем использования бимодального распределения частиц по размерам. Такой характер влияния распределения частиц по размерам на течение согласуется с полученными ранее данными Фэрриса [89]. Усадка изделий при дальнейших технологических процессах колеблется в пределах 1—2,4% в зависимости от размеров частиц и распределения по размерам. Малые усадки обусловлены образованием плотноупакованных твердых «пробок» при течении.

VII. РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

A. Типы дисперсий

Образующиеся при совместной экструзии несовместимых полимеров типы дисперсий были изучены Ван Оуэном [3]. Он установил, что двумя основными типами дисперсий являются ленточные и капельные дисперсии.

Характерные черты ленточных (слоевых) дисперсий видны из рис. 7.20. На этом рисунке приведены перпендикулярные к направлению течения сечения экструдатов смеси 10% полиэтилена (марлекс 6009) и 90% иономера (сарлин А 1558) при трех различных скоростях сдвига (иономер обладает большей вязкостью). При самой низкой скорости сдвига морфология диспергированной фазы в основном ламеллярна, хо-



7.20. Сечения экструдата, перпендикулярные направлению течения, для смеси 10% полиэтилена и 90% полистирола при различных скоростях сдвига. Скорость сдвига, с^{-1} : а) 0,1; б) 0,7; в) 70.

тя вблизи центра экструдата имеются волокноподобные образования эллиптического поперечного сечения. С повышением скорости сдвига ламелярная структура полностью преобладает. При еще большей скорости сдвига, когда уже экструдат несет на себе следы разрыва сплошности при течении расплава, ламелярная морфология сохраняется, чередуясь с вихреподобными образованиями. Таким образом, за исключением очень малых скоростей сдвига, ламелярная морфология возникает независимо от величины скорости сдвига или напряжения сдвига.

Образование аналогичных слоевых структур наблюдается и в смесях 10% полиэтилена — 90% полистирола (стирон 666) и 30% полиэтилена — 70% полистирола. Как следует из рис. 7.21, на котором представлены сечения экструдата вдоль направления течения, и в этом случае данный тип дисперсии оказывается устойчивым в вихревых потоках.

Следует подчеркнуть, что такая морфология сохраняется лишь при течении. Если полученный экструдат расплавить, то слоевые (ленточные) структуры сейчас же распадаются на маленькие капли. Таким образом, в практических условиях указанная морфология может быть зафиксирована либо быстрым охлаждением, либо кристаллизацией дисперсной фазы в процессе течения. Экструзия с вытяжкой приводит к образованию лент толщиной 700—500 Å [90]. С повышением концен-



Рис. 7.21. Сечение экструдата, параллельное направлению течения, для смеси 10% полиэтилена и 90% полистирола при высокой скорости сдвига.

трации полиэтилена образуются, как и следовало ожидать, дисперсии капельного типа, причем следует отметить, что размеры капель при этом очень велики. Более тонкое диспергирование достигается лишь при предварительной экструзии через 16-элементный смеситель Kenics. Интересный эффект наблюдается в смесях при изменении температуры экструзии со 170°C (при этой температуре отношение вязкостей компонентов изменяется от 40 до 10 в зависимости от напряжения сдвига) до 225°C (при этой температуре вязкости обоих компонентов примерно одинаковы). Экструзия при 170°C приводит (рис. 7.22) к образованию

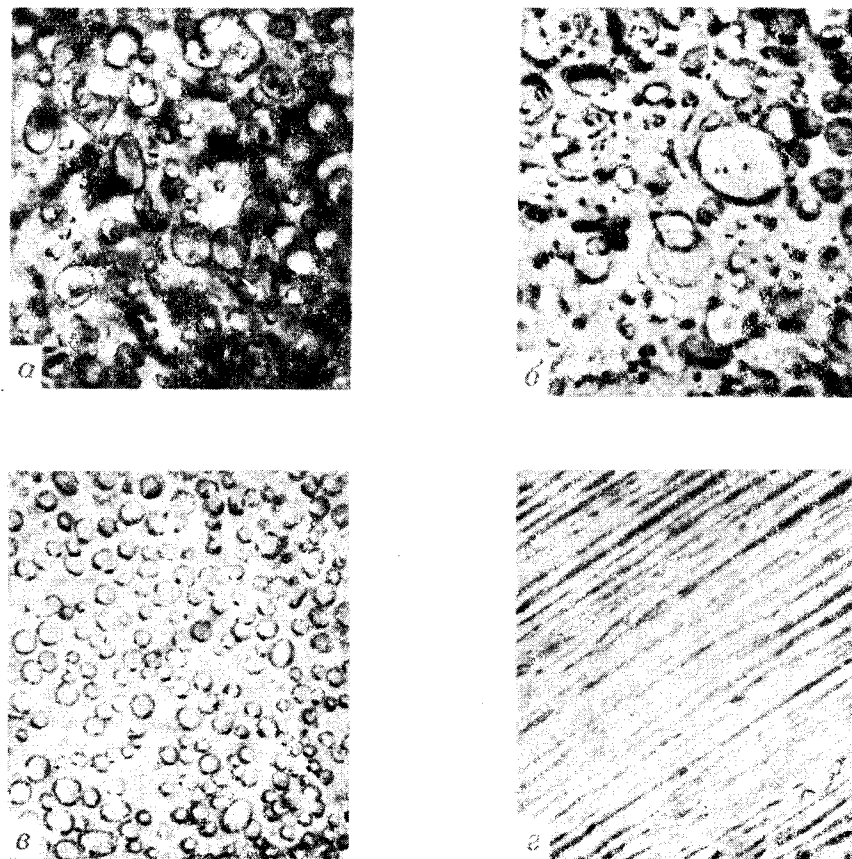


Рис. 7.22. Переход капля — фибрилла в смесях 30% полистирола и 70% полиэтилена, экструдированных при температурах 170°C (а и б) и 225°C (в и г) [3].

а, в — образцы вырублены перпендикулярно направлению течения; б, г — образцы вырублены параллельно направлению течения. На фотографии г направления фибрилл параллельны направлению течения.

капель, а при 225°C — к образованию волокон полистирола. Кроме этого перехода капля — волокно, в таких смесях состава 70:30 тип дисперсии не зависит от скорости сдвига и температуры.

Влияние вязкости и молекулярного веса на тип образующейся дисперсии может быть прослежено на примере смесей полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС), в которых варьировался молекулярный вес ПММА. При значениях молекулярного веса и вязкости ПММА меньших, чем у ПС, наблюдаются полоскообразные структуры, что придает поверхности экструдата соответствующий блеск. При сравнимых молекулярных весах или когда молекулярный вес ПММА выше, наблюдается образование капельных дисперсий. Предварительное перемешивание смеси в статическом смесителе и в этом случае приводит к образованию более тонкой дисперсии. Характерные электронно-микроскопические данные приведены на рис. 7.23. Хотя, как видно, полоскообразные структуры при этом исчезают, тем не менее различия в морфологии сохраняются: многие капли в смеси ПММА—ПС состава 30:70 являются «композиционными», в то время как в смеси состава 70:30 капли полистирола преимущественно однофазны.

Таким образом, наблюдается образование дисперсий двух типов: содержащих полоскообразные структуры и типа капля — волокно. Возникновение этих типов дисперсий не зависит от величины напряжения сдвига и температуры. При малых скоростях сдвига, которые реализуются в статических смесителях, образуются более тонкие дисперсии.

Отсутствие капель в смесях с полоскообразной структурой и удиви-

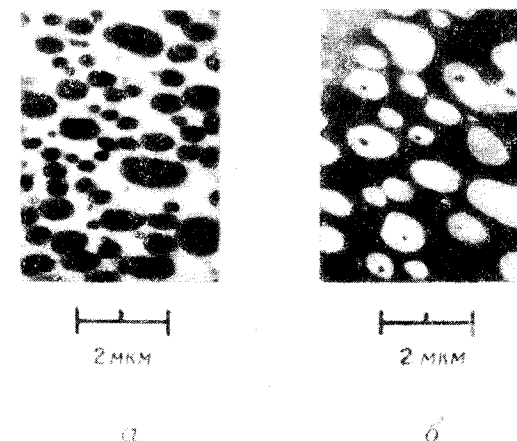


Рис. 7.23. Субмикронные дисперсии смесей полистирола и полиметилметакрилата [3].

Состав смеси ПММА—ПС: а) 70:30; б) 30:70.

тельная стабильность этого типа дисперсий в сдвиговых полях крайне необычны, однако эти факты согласуются с результатами Бартрема и др. [54], наблюдавших растяжение вдоль оси вихря, который для пузлейевского течения находится в плоскости, перпендикулярной направлению течения. Если этот тип деформации капель действительно является основным в данных условиях, то капли не должны сохраняться и путем коалесценции будут образовываться структуры типа лент. Хаяшида и др. [91] также наблюдали подобную полосообразную «древовидную» морфологию.

Хан и Ким [92] провели детальное реологическое исследование смесей полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и ПС. Путем замеров давления вдоль капилляра ($L/D = 20$) были определены перепад давления и давление на выходе, что позволило рассчитать напряжения сдвига и разности нормальных напряжений. Морфология смесей ПЭВП—ПС состава 25:75 и 50:50 оказалась одинаковой: обе смеси представляли собой капли полистирола, диспергированные в матрице ПЭВП. В смеси состава 75:25 четкая непрерывная фаза не возникает и оба компонента оказываются взаимопереплетенными. Типичные результаты для трех различных напряжений сдвига и трех различных температур показаны на рис. 7.24. Установлено, что первая разность нормальных напряжений $T_{11}-T_{22}$ при постоянном напряжении сдвига не зависит от температуры. При напряжениях сдвига $4 \cdot 10^5$ и $6 \cdot 10^5$ дин/см² на зависимости

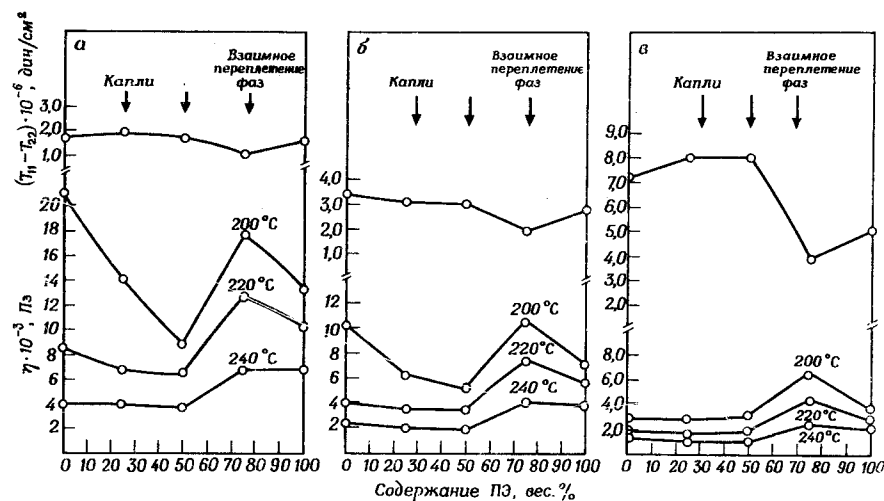


Рис. 7.24. Сравнение зависимости вязкости и первой разности нормальных напряжений для смесей полистирола и полиэтилена от состава и температуры при различных напряжениях сдвига [92].

Напряжение сдвига, дин/см²: а) $4 \cdot 10^5$; б) $6 \cdot 10^5$; в) $9 \cdot 10^5$.

вязкости наблюдаются резкие минимум и максимум соответственно, особенно хорошо выраженные при 200°C . На разности нормальных напряжений наблюдается пологий максимум и более четко выраженный минимум, особенно при напряжениях сдвига $9 \cdot 10^5$ дин/см². Для разности нормальных напряжений наблюдается тенденция к увеличению в смесях с капельным типом дисперсии, где на зависимости вязкости наблюдается минимум. Смесь с взаимопереплетенными фазами характеризуется более высокой вязкостью, но меньшей разностью нормальных напряжений.

Аблазова и Виноградов с сотр. [93] показали, что зависящая от состава вязкость композиции сильно чувствительна также к напряжению сдвига. Полученные ими результаты для смесей полиоксиметилена (ПОМ—сополимер формальдегида с 2% 1,3-диоксалаана) и смешанного полиамида (СПА), содержащего 44% капролактама, 37% гексаметиленадипината и 19% гексаметиленсебагината, показаны на рис. 7.25, из кото-

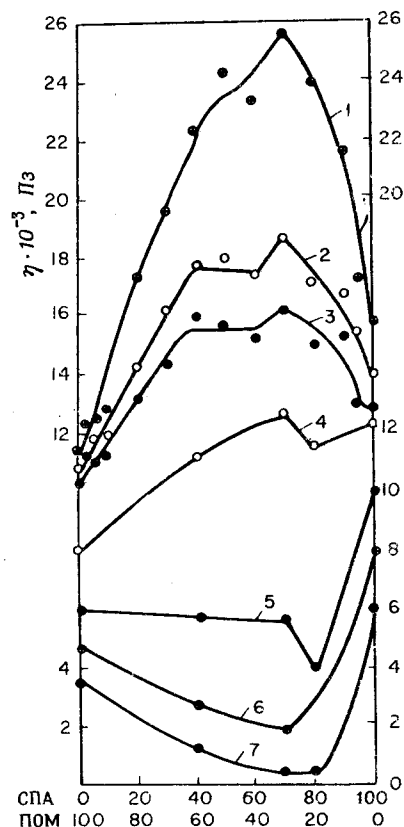


Рис. 7.25. Зависимость вязкости смесей СПА (смешанный полиамид) и ПОМ (полиоксиметилена) от состава при различных напряжениях сдвига [93].

Напряжение сдвига, 10^5 дин/см²: 1) 1,27; 2) 3,93; 3) 5,44; 4) 6,30; 5) 12,59; 6) 19,25; 7) 31,62.

рого ясно видно, что зависимость вязкости от состава исключительно чувствительна к величине напряжения сдвига. Установлено, что в этих смесях образуются волокна ПОМ. С возрастанием напряжения сдвига диаметр этих волокон уменьшается до субмикронных размеров. После удаления СПА остается система тонких концентрических трубочек. Напряжения сдвига, при которых экструдат характеризуется такой «телескопической» структурой, соответствуют области резкого минимума вязкости.

Рассмотренные исследования касались смесей несовместимых полимеров, и в них не делались попытки стабилизировать желаемую морфологию. В связи с этим следует упомянуть о высокоорганизованных структурах, полученных Фолксом и др. [95] путем экструзии с последующим отжигом стирол-бутадиен-стирольных блок-сополимеров. В этом случае дисперсная фаза полистирола выделяется в виде длинных цилиндров, образующих гексагональную решетку в полибутадиеновой матрице. Совершенство этой решетки было настолько велико, что авторы называли эти структуры «монокристаллами».

Б. Вязкость полимерных смесей

Полученные к настоящему времени реологические данные для полимерных смесей свидетельствуют о существовании ряда необычных особенностей. Появление максимума на зависимости вязкости от состава при определенном составе можно объяснить существованием различной морфологии, а наличие абсолютного минимума объяснить значительно сложнее. Однако, прежде чем переходить к дальнейшему анализу, необходимо выяснить, как зависит вязкость от температуры и концентрации. Поскольку вязкость полимерных расплавов сильно зависит от скорости сдвига, соответствующие зависимости можно получить либо при постоянном напряжении, либо при постоянной скорости сдвига. Бестал и Билчер [96] обратили внимание на то, что зависимость вязкости от температуры может быть представлена соотношением, включающим зависимость вязкости от температуры при постоянном напряжении и при постоянной скорости сдвига, т.е.

$$(d\eta/dT)_G = (\partial\eta/\partial T)_{T_{12}} [1 + (\partial \ln \eta / \partial \ln G)_T]. \quad (66)$$

Поскольку $(d \ln \eta / d \ln G)_T$ — величина отрицательная, вязкость при постоянной температуре является убывающей функцией скорости сдвига

$$(d\eta/dT)_G < (\partial\eta/\partial T)_{T_{12}}. \quad (67)$$

Аналогичное соотношение может быть получено и для концентрационной зависимости

$$(\partial\eta/\partial C)_{T_{12}} = (\partial\eta/\partial C)_G [1 - G(\partial\eta/\partial T_{12})_C]. \quad (68)$$

И в этом случае, поскольку $(\partial\eta/\partial T_{12})_C$ — величина отрицательная, концентрационная зависимость, полученная при постоянном напряжении, будет больше, чем концентрационная зависимость, полученная при постоянной скорости сдвига. Таким образом, если концентрационная зависимость вязкости определяется при постоянном напряжении сдвига, то на ней легко проявляются аномалии.

Как уже отмечалось выше при выводе соотношения (35) для относительной объемной скорости двухкомпонентного течения, для вязкости можно получить соответствующие правила смешения. Это особенно легко достигается в том случае, если исключить градиент давления. Для ньютоновских систем это вообще не играет никакой роли, а для неньютоновских систем это означает, что сравнение будет проводиться при постоянном напряжении сдвига. Еще одно осложнение связано с тем, что зависимость вязкости от скорости сдвига в общем случае неодинакова для двух жидкостей. Можно показать, что если для двухкомпонентного потока двух жидкостей выполняется соотношение

$$T_{12} = K G^n, \quad (69)$$

то правило смешения для пуазейлевского течения имеет вид

$$\left(\frac{n_m}{3n_m + 1} \right) \frac{1}{\eta_{cm}} = \frac{n_1}{3n_1 + 1} (\xi)^{(3n_1 + 1)/n_1} \frac{1}{\eta_1} + \frac{n_2}{3n_2 + 1} [1 - (\xi)^{(3n_2 + 1)/n_2}] \frac{1}{\eta_2}. \quad (70)$$

В этом выражении η_1 , η_2 и η_{cm} — вязкости при одинаковом напряжении сдвига, а n_1 , n_2 и n_{cm} — соответствующие показатели степени в степенных законах течения. При определенных соотношениях показателей степени в законах течения значение вязкости смеси неньютоновских жидкостей может быть меньше вязкости смеси ньютоновских жидкостей при одной и той же вязкости исходных компонентов. Кроме того, поскольку из граничных условий на границе раздела жидкость — жидкость вытекает требование непрерывности напряжения сдвига, то как температурная, так и концентрационная зависимости вязкости будут определяться при постоянном напряжении сдвига.

Хорошо известно, что зависящие от напряжения сдвига вязкости индивидуальных полимерных расплавов, полученные при различной температуре, могут при постоянном напряжении сдвига быть совмещены только путем вертикального сдвига. В этом случае фактор смешения характеризует лишь температурную зависимость вязкости, а зависимость от напряжения сдвига одинакова при всех температурах. Оказалось, что аналогичная суперпозиция возможна и для смесей полиэтилен — полистирол, если каждый состав рассматривать отдельно. При напряжениях сдвига больших 10^6 дин/см² суперпозиция ухудшается, вероятно вследствие появления разрывов расплава. Как следует из данных рис. 7.26, су-

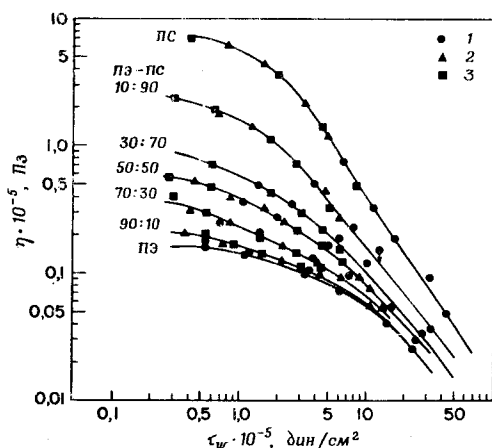


Рис. 7.26. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для смесей полистирола и полиэтилена, приведенная вертикальным смещением к температуре 170 °С.

Температура, °С: 1) 170; 2) 210; 3) 230.

нерпозиции по концентрации достичь не удастся из-за различной зависимости вязкости индивидуальных компонентов смеси от напряжения сдвига.

Зависимости вязкости смесей полистирол—полиэтилен от состава при температуре 170 °С для различных напряжений сдвига показаны на рис. 7.27. Смеси, содержащие 10 и 30% полиэтилена, характеризовались полоскообразной морфологией, а смеси, содержащие 10 и 30% полистирола, представляли собой дисперсии капель полистирола в полиэтилене. Морфология смесей ПС—ПЭ состава 30:70 показана на рис. 7.22. Детальный анализ результатов, полученных при напряжении сдвига 10^5 и 10^6 дин/см² с использованием различных теоретических подходов, приведен на рис. 7.28.

Используя вариационные принципы, аналогичные тем, которые были успешно применены для предсказания границ изменения модуля упругости композиционных материалов (гл. 9), Хашин [99] получил следующие выражения для пределов изменения вязкости смесей ньютоновских жидкостей:

$$\text{верхний предел: } \eta_{\text{см}}^* = \eta_2 + \frac{\phi_1}{1/(\eta_1 - \eta_2) + 2\phi_2/5\eta_2}, \quad (71)$$

$$\text{нижний предел: } \eta_{\text{см}}^* = \eta_1 + \frac{\phi_2}{1/(\eta_2 - \eta_1) + 2\phi_1/5\eta_1}. \quad (72)$$

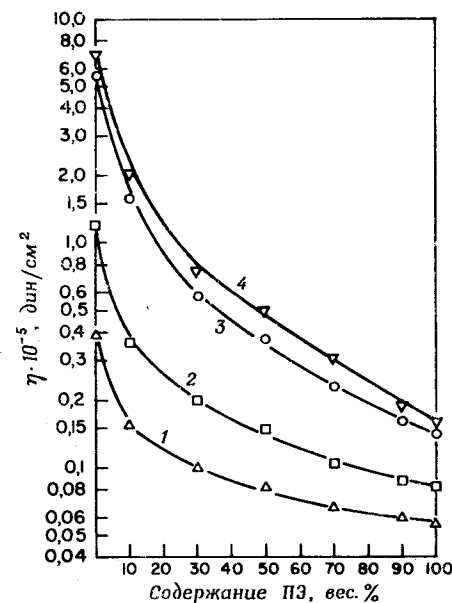


Рис. 7.27. Зависимость вязкости смесей полистирол—полиэтилен от состава при различных напряжениях сдвига при температуре 170 °С.

Напряжение сдвига, 10^5 дин/см²: 1) 0,5; 2) 1; 3) 5; 4) 10.

Для неньютоновских жидкостей коэффициент 2/5 в знаменателе должен быть заменен на 1/2. Хайтмиллер и др. [100] вывели выражение для вязкости смесей, морфология которых характеризуется наличием *n* концентрических слоев жидкости 1 в жидкости 2. При большом количестве слоев соотношение для вязкости трансформируется в следующее выражение:

$$1/\eta_{\text{см}} = w/\eta_1 + (1 - w)/\eta_2, \quad (73)$$

в котором *w* — весовая доля жидкости 1.

Так же как и в дисперсиях, в этом случае может наблюдаться радиальная миграция к центру, что приводит к возникновению морфологии типа «ядро—оболочка». При этом самая нижняя граница вязкости достигается в предположении полной сегрегации, причем жидкость с меньшей вязкостью образует внешние оболочки.

Из рис. 7.28 видно, что при напряжении сдвига 10^5 дин/см² полученные для этого случая экспериментальные результаты лежат существенно ниже установленной Хашинем нижней границы для неньютоновских жидкостей. При напряжении сдвига 10^6 дин/см² эксперимен-

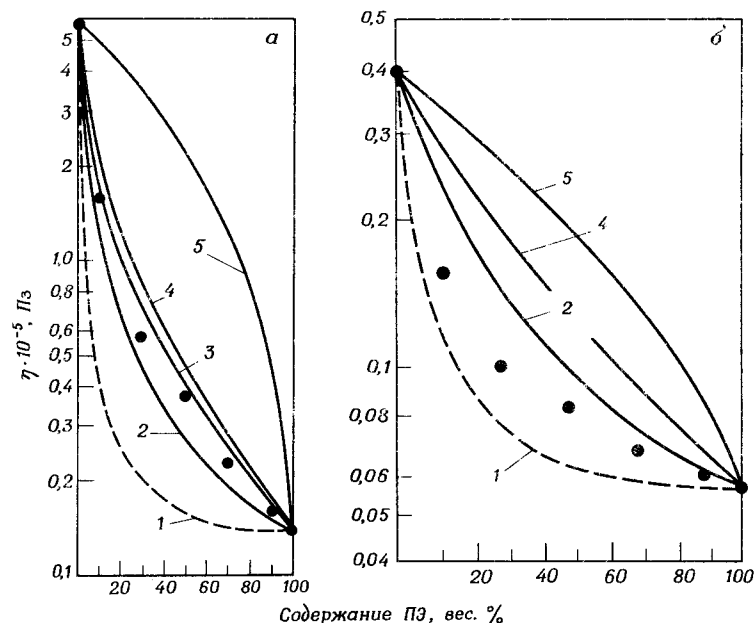


Рис. 7.28. Сравнение экспериментально наблюдаемых зависимостей вязкости от состава смеси с рассчитанными теоретически при температуре 170°C и напряжении сдвига $1 \cdot 10^5$ (а) и $1 \cdot 10^6$ дин/см² (б). В смесях с содержанием полиэтилена 10 и 30 вес. % наблюдается образование лентоподобных структур, а смеси, содержащие 70 и 90 вес. % полиэтилена, являются дисперсиями капель полистирола в полиэтилене.

1 — структура типа «ядро—оболочка»; 2 — обратная аддитивность; 3 — нижняя неньютоновская граница; 4 — нижняя граница Хашина; 5 — верхняя граница Хашина.

тальные результаты располагаются существенно ниже как нижней границы, так и зависимости, полученной на основе обратной аддитивности. Таким образом, даже когда вязкости двух полимеров сильно различаются и на зависимости вязкости от состава минимум отсутствует, вязкости смесей удивительно низки. С увеличением напряжения сдвига значения вязкости имеют тенденцию уменьшаться ниже нижней границы, даже для дисперсий капельного типа. Однако значения вязкости, меньшие значений вязкости любого из компонентов, непредсказуемы, независимо от морфологии.

Минимум на зависимости вязкости от состава оказывается более четко выраженным при близких значениях вязкостей полимеров. Типичные результаты, полученные на смесях полиэтилен—полистирол при температуре 210°C, показаны на рис. 7.29. При высоких напряжениях сдвига вязкость полистирола ниже вязкости полиэтилена, а при низких

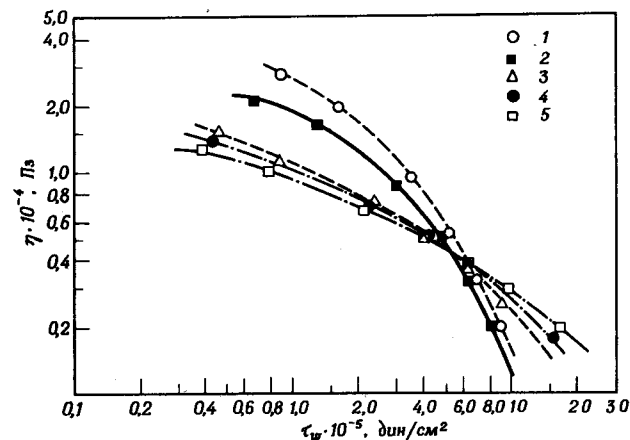


Рис. 7.29. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для смесей полистирол—полиэтилен при температуре 210°C; при напряжении сдвига $6 \cdot 10^5$ дин/см² наблюдается пересечение кривых.

Состав смеси ПС—ПЭ: 1) 100:0; 2) 90:10; 3) 50:50; 4) 30:70; 5) 0—100.

напряжениях — наоборот. При напряжениях сдвига больших $5 \cdot 10^5$ дин/см² вязкость смеси ПЭ—ПС состава 10:90 заметно ниже вязкости самого полистирола.

Следует помнить, что при течении через капилляр напряжение сдвига изменяется линейно от нулевого значения в центре капилляра до максимального значения на его стенках. В зависимости от напряжения сдвига соотношение между вязкостями компонентов изменяется от величины, большей единицы, до величины, меньшей единицы. Это не меняет тип морфологии капельной дисперсии, однако должно влиять на величину вязкости смеси полимер—полимер. На рис. 7.30 сравниваются различные теоретические предсказания для концентрационной зависимости дисперсий жидких сфер при различных значениях соотношения вязкостей компонентов. Анализ концентрационной зависимости вязкости дисперсий жидких сфер проведен Бринненом [101], который использовал для этой цели ячеечную модель, подобную той, которая была применена Симхой [102] при анализе жестких сфер, и Яроном и Гэл-Ором [103], для жидких сфер. Для жидких сферических частиц предполагалось, что их сферичность обусловлена поверхностным натяжением. Как видно из рисунка, вязкость таких дисперсий близка к вязкости дисперсий с жесткими частицами. Если циркуляция внутри капель заторможена, то для расчетов могут быть использованы данные, полученные для жестких сферических частиц. Бриннен [101] проанализировал также случай «бесконечно деформируемых» капель, при котором межфазное

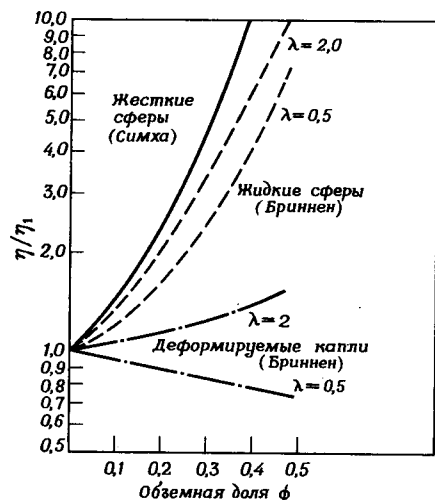


Рис. 7.30. Предсказываемые ячеечной моделью зависимости соотношений вязкостей дисперсий от концентрации жидких сфер и деформируемых капель.

поверхностное натяжение считается пренебрежимо малым. Расчет приводит к выводу о снижении вязкости в этом случае, однако величина этого снижения не столь велика, чтобы вязкость дисперсии стала ниже наименее вязкой жидкости.

Таким образом, появление минимума на зависимости вязкости от состава полимерной смеси до сих пор не объяснено. Даже в случае, когда такой минимум вязкости отсутствует, для смеси полимер—полимер имеется тенденция, в соответствии с которой вязкость смеси лежит ниже значений, предсказываемых на основе вариационных принципов или на основе любых представлений об особенностях морфологии таких систем.

В. Нормальные напряжения в полимерных смесях

В работе Хана [104] первая разность нормальных напряжений получена на основании экстраполированного значения давления на выходе и имеет следующий вид:

$$T_{11} - T_{22} = p_{\text{вых}} + (T_{12})_w [\partial p_{\text{вых}} / \partial (T_{12})_w]. \quad (74)$$

Если давление на выходе получено на основании замеров давления вдоль капилляра, то это позволяет определить также и вторую разность нормальных напряжений

$$T_{22} - T_{33} = -(T_{12})_w [\partial p_{\text{вых}} / \partial (T_{12})_w]. \quad (75)$$

Аналогичные зависимости были получены также Дейвисом и др. [105]. Как следует из детального анализа, проведенного Ханом [106], давле-

ние на выходе зависит от соотношения диаметров резервуара и капилляра, а также от отношения длины к диаметру самого капилляра. Для полимерных расплавов предельное значение выходного давления достигается при $D_r/D = 12$ и $L/D = 15-20$. Однако для полимерных смесей выходное давление значительно в большей степени зависит от соотношения L/D , чем для однокомпонентных расплавов полимеров. Это видно из результатов, полученных Ханом и Ю [107] на смесях полистирола и полиэтилена (рис. 7.31).

При соотношении $L/D = 4$ давление на выходе капилляра при течении смесей больше, чем для чистых компонентов, а при соотношении $L/D = 20$ — меньше. Выходное давление для смесей ПЭ—ПС состава 20:80 и 50:50 резко уменьшается. Для смесей состава 80:20 давление сначала снижается, а затем несколько возрастает, что аналогично поведению самого полиэтилена. Однако на основании этих данных нельзя сделать вывод о том, что капилляр с отношением $L/D = 20$ является достаточно длинным, так что при дальнейшем увеличении его длины выходное давление будет оставаться постоянной величиной, характерной для сдвигового течения в данном капилляре. Тем не менее эти данные свидетельствуют о существенной релаксации давления вдоль такого капилляра. При обсуждении результатов Хана и Кима [92] было принято, что полученные для капилляра с $L/D = 20$ данные характеризуют собственно сдвиговое течение. Наиболее бросающейся в глаза особенностью полученных Ханом и Кимом [92] зависимостей нормальных напряжений от состава смеси ПЭ—ПС является существование абсолютного минимума в области состава 75:25 (рис. 7.24), для которого характерно взаимное переплетение фаз. С увеличением напряжения сдвига

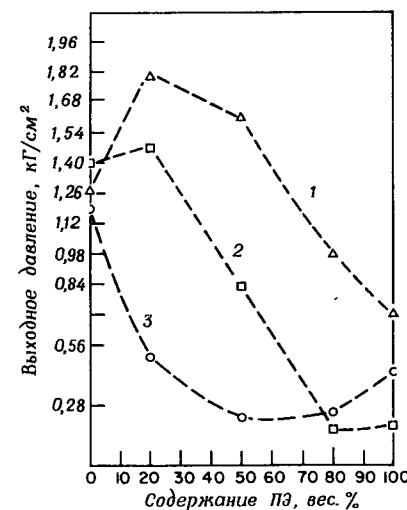


Рис. 7.31. Зависимость давления на выходе от параметра L/D для смесей полистирол—полиэтилен при напряжении сдвига $8,3 \cdot 10^5$ дин/см² и температуре 200 °C [107].

Соотношение L/D : 1) 4; 2) 12; 3) 20.

этот минимум становится более резким. Поскольку концентрационная зависимость вязкости обратна зависимости первой разности нормальных напряжений, то поведение нормальных напряжений целесообразно проанализировать с позиций обратимых сдвиговых деформаций S_R . Связь обратимых деформаций с нормальными напряжениями дается выражением

$$S_R = 1/2 [(T_{11} - T_{22})/T_{12}]. \quad (76)$$

Величины обратимых сдвиговых деформаций широко использовались Филипповым с сотр. [108] при анализе вязкоупругих эффектов при течении. Зависимость обратимых сдвиговых деформаций полимерных смесей, исследованных Ханом и Кимом [92], от напряжений сдвига приведена на рис. 7.32. Обратимые деформации для смесей с взаимопереплетенными фазами при всех напряжениях сдвига ниже, чем деформация любого из компонентов смеси. Смеси, в которых полистирольные капли диспергированы в полиэтилене, при низких напряжениях сдвига характеризуются обратимыми деформациями, сравнимыми с деформацией полистирола. С увеличением напряжений сдвига обратимые деформации смеси начинают превосходить деформации компонентов смеси. Зависимость обратимых деформаций смеси от напряжений сдвига подобна той, которая наблюдается для полистирола.

Поскольку величина обратимых сдвиговых деформаций является мерой свободной энергии при течении [108], одно из возможных объяснений этого различия состоит в предположении, что дисперсия вязкоупругих капель обладает дополнительным механизмом аккумуляции свободной энергии. Этот эффект нельзя непосредственно объяснить теми возмущениями, которые вносят в течение сами частицы, поскольку вязкость этих дисперсий существенно ниже ожидаемой.

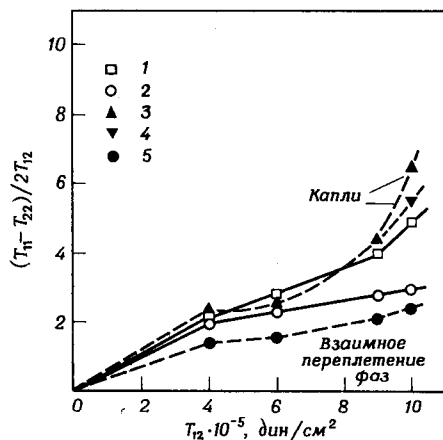


Рис. 7.32. Зависимость обратимых сдвиговых деформаций от напряжения сдвига для смесей полистирол-полиэтилен и индивидуальных компонентов смеси [92].

Состав смеси ПС—ПЭ: 1) 100:0; 2) 75:25; 3) 50:50; 4) 25—75; 5) 0—100.

Г. Теоретический анализ

Сравнение морфологических наблюдений с реологическим поведением смесей полимер—полимер выявляет удивительную картину. Изучение морфологии показывает, что имеются два типа дисперсий: дисперсии, содержащие капли, и дисперсии, содержащие ленточные структуры, которые при больших концентрациях трансформируются в паутиноподобные структуры. В конечном счете такие дисперсии также содержат капли, однако последние являются составными образованиями, и в них самих имеются капли меньших размеров. Эти типы дисперсий устойчивы в поле сдвиговых напряжений. Даже тогда, когда поток становится турбулентным, лентообразные структуры оказываются устойчивыми в вихрях и не распадаются на капли.

При высоких напряжениях сдвига вязкость смеси значительно ниже тех предельных значений, которые вытекают из анализа границ изменения вязкости на основе вариационных принципов. Смеси, образующие дисперсии с деформируемыми каплями, имеют вязкость, величина которой ниже, чем у каждого из компонентов смеси. Первая разность нормальных напряжений может быть либо больше, либо меньше, чем для каждого из компонентов.

Природа этих явлений в настоящее время до конца не выяснена. Как уже отмечалось при обсуждении микрореологии дисперсий вязкоупругих капель в ньютоновской жидкости, влияние вязкоупругости может проявляться в увеличении межфазного натяжения.

В большинстве теорий, описывающих деформации при течении, предполагается, что сферические капли трансформируются в эллипсоиды. При этом также считают, что поперечник этих деформированных эллипсоидов в плоскости, перпендикулярной направлению течения, остается круглым. В действительности же это не так. Возникает вопрос, можно ли при отсутствии законченной гидродинамической теории установить критерии, позволяющие сделать вывод о типе образующейся дисперсии? Такой критерий был предложен Ван Оуэном [3], который проанализировал условия, удовлетворяющие образованию капль.

При течении необходимо, чтобы напряжение сдвига на границе жидкость—капля изменялось непрерывным образом. Это условие может считаться определением жидкоподобного состояния. При паузейлевском течении напряжение сдвига пропорционально градиенту давления, и потому это условие определяет (с точностью до постоянной) локальное давление. Форма капли определяется разностью давлений на межфазной границе. Величина давления определяется выражением

$$p = -1/3 \text{ Tr } T. \quad (77)$$

Компоненты тензора напряжения на межфазной границе капли радиу-

сом a выражаются следующим образом:

1) компонента в плоскости, нормальной к межфазной границе:

$$T_n = -[p + 2\gamma/a], \quad (78)$$

2) компонента в плоскости, тангенциальной к межфазной границе:

$$T_t = -[p + \gamma/a]. \quad (79)$$

Таким образом, величина изотропного гидростатического давления непрерывна на межфазной границе. Для плоской межфазной границы членами, характеризующими искривленность поверхности, при этом пренебрегают.

Согласно выражениям для тензора напряжения при пуазейлевском слоевом совместном течении смеси [17], величина

$$-1/3 [T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle] [1 - 5/2 E] \quad (80)$$

должна быть непрерывной. Однако, поскольку разности нормальных напряжений сильно зависят от свойств материала, в общем случае условие непрерывности изотропного давления на межфазной границе не выполняется.

Маруччи [109] показал, что величина $\text{Tr } \mathbf{T}$ с термодинамической точки зрения также представляет собой свободную энергию деформации

$$\Delta F_{\text{деф}} = 1/2 \text{Tr } \mathbf{T}. \quad (81)$$

Это соотношение точно выполняется для разбавленных растворов частиц в форме гантелей. Аналогичное выражение получено также Дженшитц-Криглем [110]. Для разбавленных растворов упругих гантелей вторая разность нормальных напряжений обращается в нуль (т.е. $E = 0$) и потому выражение для свободной энергии деформации при течении имеет вид

$$\Delta F_{\text{деф}} = 1/2 [T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle]. \quad (82)$$

Таким образом, обратимая свободная энергия деформации равна

$$\Delta F_{\text{обр}} = -\Delta F_{\text{деф}}. \quad (83)$$

Относительно «упругой свободной энергии» вязкоупругих жидкостей известно не очень много. Однако в двухфазной системе одним из возможных механизмов рассеяния свободной энергии деформации является ее трансформация в межфазную свободную энергию. Если вкладом внутренней циркуляции в свободную энергию деформации пренебречь, то образование капли жидкости α с большей первой разностью нормальных напряжений в другой жидкости β , первая разность нормальных напряжений в которой меньше, чем в жидкости α , должно приводить к уменьшению свободной энергии деформации в соответствии

с выражением

$$\Delta F = 1/2 [(T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)_\alpha - (T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)_\beta]. \quad (84)$$

Если это уменьшение свободной энергии компенсируется появлением межфазной поверхностной свободной энергии, то можно получить следующее выражение, характеризующее образование n капель радиуса a :

$$n 4 \pi a^2 \gamma_{\alpha\beta} = n 1/2 [(T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)_\alpha - (T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)_\beta] 4/3 \pi a^3. \quad (85)$$

Это уравнение формально можно считать выражением для упругой составляющей межфазного натяжения $\gamma_{\alpha\beta}$. Если равновесное межфазное натяжение в покое обозначить через $\gamma_{\alpha\beta}^0$, то полное выражение для межфазного натяжения при течении может быть представлено в следующем виде [3]:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\beta}^0 + 1/6 a [(T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)_\alpha - (T\langle zz \rangle - T\langle rr \rangle)_\beta]. \quad (86)$$

Это уравнение позволяет объяснить и различие в морфологии дисперсий с субмикронными дисперсными частицами, когда исходная ламинарная дисперсия трансформируется в дисперсию, содержащую составные капли.

Можно продолжить рассмотрение возможности трансформации свободной энергии деформации в свободную межфазную энергию. Дисперсии с большой межфазной поверхностью, например с сильно переплетенными фазами, вероятно, будут характеризоваться более низкой свободной энергией обратимой деформации после остановки потока. В связи с этим обратимую сдвиговую деформацию S_R можно рассматривать в качестве меры свободной энергии деформации, нормированной на сдвиговые напряжения или на количество движения потока. Приведенные на рис. 7.32 данные Хана и Кима согласуются с такой интерпретацией.

Однако этот аргумент не позволяет объяснить более высокую обратимость сдвиговых деформаций капельных дисперсий. Возможно, что причина высокой обратимости заключается в удивительно низких значениях вязкости подобных дисперсий. Как уже указывалось выше, после образования капель в них в соответствии с граничными условиями должна возникнуть внутренняя циркуляция, или, другими словами, конвективное течение. Существование такого конвективного течения открывает широкие возможности для различных предположений. Наиболее близкой аналогией может, вероятно, служить так называемая неустойчивость течения Тейлора в куэттовском течении. Анализ Динна и др. [26], подтвержденный экспериментом, показывает, что появление тейлоровской неустойчивости приводит к уменьшению крутящего момента. К этой же категории фактов относятся и наблюдения Барнеса и Уолтерса [27], согласно которым при всех числах Рейнольдса вязкоупругая жидкость течет через спиральный капилляр быстрее, чем ньютоновская жидкость с такой же вязкостью. Таким образом, для появления эффек-

та снижения сопротивления течению совсем не нужно, вероятно, генерировать турбулентное движение, а вполне достаточно существования «вторичного течения».

Обнаруженный Ханом и Кимом [92] минимум вязкости для дисперсий капель возникает в результате внутренней циркуляции.

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В этом обзоре реологии полимерных смесей и полимерных дисперсий сделана попытка связать макрореологическое поведение, характеризующееся зависящими от напряжения сдвига вязкостью и разностями нормальных напряжений, с микрореологическими процессами, которые определяют морфологию полимерной смеси. Наиболее показательной является зависимость морфологии от размера дисперсных частиц. Для дисперсий с частицами субмикронных размеров жидкие капли стремятся сохранить сферическую форму в результате влияния межфазного натяжения; свойства таких дисперсий имеют много общего с дисперсиями, содержащими жесткие капли. Для представляющих практический интерес концентраций (т.е. 10 вес.% или более) макрореологическое поведение определяется главным образом взаимодействием между частицами, о чем свидетельствует наличие предела текучести при течении с малыми градиентами скорости. Миграция частиц в суспензионной фазе, представляющей собой вязкоупругую жидкость [111], обуславливает возникновение структуры типа «ядро—оболочка». Внутри ядра градиент скорости мал, и это приводит к определенной стабилизации ядра. Наибольший градиент скорости возникает в пристенных слоях.

В результате появления в процессе течения структуры типа «ядро—оболочка» уменьшается вязкость смеси и увеличивается расход при данном градиенте давления (если диспергированные частицы твердые), причем разбухание матрицы также уменьшается. Хотя эти факторы способствуют перерабатываемости, однако побочным эффектом при этом является образование поверхностных слоев, состав которых существенно отличается от состава материала в объеме. Кроме того, заполнение пресс-форм в этом случае происходит путем перемещения стабилизированной струи до противоположной входному отверстию стенки пресс-формы и ее последовательного сворачивания. Для осесимметричных частиц жесткого наполнителя степень ориентации в ядре сильно ограничена взаимодействием между частицами, а в поверхностных слоях ориентация выше, и это приводит к неоднородности физических свойств такого композита.

При размерах частиц дисперсной фазы больших, чем, грубо говоря, 1 мкм, дисперсии жестких частиц все еще подчиняются определенным правилам, а распределение частиц по размерам оказывается особенно важным для достижения максимального содержания наполнителя при оптимальных реологических свойствах. Если же обе фазы являются жидкими, как в случае полимерных смесей, предсказать реологическое

поведение такой системы в общем случае не удастся: вязкости часто оказываются ниже по сравнению с предсказываемыми на основании миграции частиц, а нормальные напряжения на самом деле либо значительно меньше, либо значительно больше, чем в исходных компонентах. Обычно возникает два типа дисперсий, в которых диспергированная фаза находится в виде лент или в виде капель. Существование каждого из этих двух типов дисперсий не зависит от величины напряжения сдвига. Такие капли деформируются, по-видимому, в меньшей степени, чем аналогичные капли вязкой ньютоновской жидкости. Устойчивость их при сдвиговых деформациях приводит к тому, что интенсивное перемешивание часто оказывается неэффективным [112]. Для того чтобы путем смешения приготовить дисперсии субмикронных размеров, необходимо использовать другие поля напряжений. Сходящееся течение, при котором наряду со сдвиговыми деформациями происходит и растяжение потока, более эффективно с точки зрения уменьшения размеров диспергированных частиц, так как растяжение способствует превращению капель в тонкие волокна (том 2, гл. 16), из которых при разрушении образуются капли малых размеров. Одновременное наложение сдвиговых и растягивающих деформаций, достигаемое в некоторых смесителях и на вальцах, в общем случае более эффективно по сравнению со сдвиговым течением.

Общие правила смешения в настоящее время сформулировать трудно. В общем морфология смеси зависит от тонких деталей процесса переработки. Лентообразная морфология устойчива в потоке, однако, если после остановки течения эти ленточные структуры не зафиксировать кристаллизацией или быстрым охлаждением, они будут быстро разрушаться. Поэтому свойства композиций, полученных литьем в пресс-формы, могут существенно отличаться от свойств композиции, полученных экструзией.

В последние годы большое внимание стали уделять проблеме стабилизации морфологии путем добавки подходящего сополимера. Установлено [113—115], что добавка сополимера дает возможность получить более однородные дисперсии с меньшими размерами диспергированных частиц. Добавка сополимера в общем случае улучшает такие свойства, как ударная вязкость. Однако остается неясным, обусловлено ли это улучшение физических свойств меньшим размером частиц или улучшением межфазного связывания (том 2, гл. 12). Обширное исследование Колера и др. [116] на смесях полистирола и полиизопрена различного молекулярного веса с добавкой сополимера и без нее показало, что если в качестве критерия использовать улучшение ударной прочности, то добавка сополимера не обязательна при строго определенных молекулярных весах компонентов смеси.

Значительная вариация морфологии полимерных смесей объясняется вязкоупругими свойствами, присущими каждому компоненту. В связи с этим в принципе аналогичные эффекты должны наблюдаться и в смесях гомополимеров различных молекулярных весов и различного моле-

кулярновесового распределения. Поэтому смеси гомополимеров также могут характеризоваться значительной вариацией предельных свойств и ударной вязкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jalbert R.L., Smejkal J.P., in: "Modern Plastics Encyclopedia 1976—1977", McGraw-Hill, New York, 1976, p. 108.
2. Gauthier F., Goldsmith H.L., Mason S.G., Kolloid Z., **248**, 1000 (1971).
3. Van Oene H., J. Colloid Interface Sci., **40**, 448 (1972).
4. Truesdell C., Noll W., The non-linear field theories of mechanics, in: "Handbuch der Physik", Vol. III/3, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
5. Bird R., Useful non-Newtonian models, Ann. Rev. Fluid Mech., **8**, 13 (1976).
6. Brenner H., Int. J. Multiphase Flow, **1**, 195 (1974).
7. Hinch E.J., Leal L.G., J. Fluid Mech., **71**, 481 (1975).
8. Reiner M., Am. J. Math., **67**, 350 (1945).
9. Rivlin R.S., Ericksen J.L., J. Rational Mech. Anal., **4**, 323 (1955).
10. Markovitz H., Trans. Soc. Rheol., **1**, 37 (1957).
11. Oldroyd J.G., Proc. Roy. Soc. London, **A200**, 523 (1950); **A245**, 278 (1958).
12. Lodge A.S., Trans. Faraday Soc., **52**, 120 (1956).
13. Giesekus H., Rheol. Acta, **1**, 2 (1958).
14. Coleman B.D., Noll W., Arch. Rational Mech. Anal., **6**, 355 (1960).
15. See Truesdell C., Noll W. [4], Sect. 123, p. 504.
16. Coleman B.D., Markovitz H., J. Appl. Phys., **35**, 1 (1964).
17. Langlois W.E., Trans. Soc. Rheol., **8**, 33 (1964).
18. Хан Ч.Д. Реология в процессах переработки полимеров. Пер. с англ.—М.: Химия, 1979.
19. Papkin A.C., Rivlin R.S., ZAMP **14**, 738 (1963).
20. Han C.D., AIChE J., **17**, 1418 (1971).
21. Ericksen J.L., O. Appl. Math., **14**, 318 (1956).
22. Green A.E., Rivlin R.S., O. Appl. Math., **14**, 299 (1956).
23. See Truesdell C., Noll W. [4], Sect. 117, p. 471; Fosdick R.L., Serrin J., Proc. Roy. Soc. London, **A332**, 311 (1973).
24. Giesekus H., Rheol. Acta, **4**, 85 (1965).
25. Giesekus H., Rheol. Acta, **3**, 59 (1963).
26. Denn M.M., Sun Z.S., Rushton B.D., Trans. Soc. Rheol., **15**, 425 (1971).
27. Barnes H.A., Walters K., Proc. Roy. Soc. London, **A314**, 85 (1969).
28. Astarita G., Denn M.M., in: "Theoretical Rheology", J. F. Hutton, J. R.A. Pearson, K. Walters, eds., Chapter 20, Halstead Press, Wiley, New York, 1975, p. 333.
29. Pearson J.R.A., Ann. Rev. Fluid Mech., **8**, 163 (1976).
30. Russel T.W.F., Charles M.E., Can. J. Chem. Eng., **37**, 18 (1959).
31. Packham B.A., Shail R., Proc. Cambridge Phil. Soc., **69**, 443 (1971).
32. Nubar Y., Ann. N.Y. Acad. Sci., **136**, 33 (1966).
33. Jones J.R., Rheol. Acta, **14**, 397 (1975).
34. White J.L., Lee B., Trans. Soc. Rheol., **19**, 457 (1975).
35. Everage A.E., Jr., Trans. Soc. Rheol., **19**, 509 (1975).
36. Yu T.C., Han C.D., J. Appl. Polym., **17**, 1203 (1973).
37. Slattery J.C., AIChE J., **10**, 817 (1964).
38. Khan A.A., Han C.D., Trans. Soc. Rheol., **20**, 595 (1976).
39. Southern J.H., Ballman R.L., Appl. Polym. Symp., **20**, 175 (1973).
40. Everage A.E., Jr., Trans. Soc. Rheol., **17**, 629 (1973).
41. Han C.D. [18], Chapter 10.
42. Han C.D., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1289 (1973).
43. Rutgers R., Rheol. Acta, **2**, 202, 305 (1962).
44. Thomas D.G., J. Colloid Sci., **20**, 267 (1965).
45. Jeffrey D.J., Acrivos A., AIChE J., **22**, 417 (1976).
46. Goldsmith H.L., Mason S.G., The micro-rheology of dispersions, in: "Rheology—Theory and Applications", F.R. Eirich, ed., Vol. 4. Academic Press, New York, 1967.
47. Jeffery G.B., Proc. Soc. London, **A102**, 161 (1922).
48. Okagawa A., Cox R.G., Mason S.G., J. Colloid Interface Sci., **45**, 303 (1973).
49. Kotaka T., J. Chem. Phys., **30**, 1566 (1959).
50. Giesekus H., Rheol. Acta, **2**, 50 (1962).
51. Okagawa A., Mason S.G., J. Colloid Interface Sci., **45**, 330 (1973).
52. Gauthier F., Goldsmith H.L., Mason S.G., Rheol. Acta, **10**, 344 (1971).
53. Leal L.G., J. Fluid Mech., **69**, 305 (1975).
54. Bartram E., Goldsmith H.L., Mason S.G., Rheol. Acta, **14**, 776 (1975).
55. Karnis A., Goldsmith H.L., Mason S.C., J. Colloid Interface Sci., **22**, 531 (1966).
56. Karnis A., Goldsmith H.L., Mason S.G., Can. J. Chem. Eng., **44**, 181 (1966).
57. Highgate D.J., Whorlow R.W., in: "Polymer Systems, Deformation and Flow", R.E. Wetton, R.H. Whorlow, eds., McMillan, New York, 1968, p. 251.
58. Highgate D.J., Whorlow R.W., Rheol. Acta, **9**, 569 (1970).
59. Hoffman R.L., Trans. Soc. Rheol., **16**, 155 (1972); J. Colloid Interface Sci., **46**, 491 (1974).
60. Hachisu S., Kobayashi Y., J. Colloid Interface Sci., **46**, 470 (1974).
61. Kose A., Hachisu S., J. Colloid Interface Sci., **46**, 460 (1974).
62. Onogi S., Masuda T., Matsumoto T., Trans. Soc. Rheol., **14**, 275 (1970).
63. Onogi S., Matsumoto T., Warashina Y., Trans. Soc. Rheol., **17**, 175 (1973).
64. Matsumoto T., Hitomi C., Onogi S., Trans. Soc. Rheol., **19**, 541 (1975).
65. Casson N., in: "Rheology of Disperse Systems" (C.C. Mill, ed.), Pergamon, Oxford, 1959.
66. See Goldsmith H.L., Mason S.G. [46], p. 123.
67. Taylor G.I., Proc. Roy. Soc. London, **A146**, 501 (1934).
68. Rumscheidt F.D., Mason S.G., J. Colloid Sci., **16**, 238 (1961).
69. Torza S., Cox R.G., Mason S.G., J. Colloid Interface Sci., **38**, 395 (1972).
70. Hestroni G., Haber S., Rheol. Acta, **9**, 488 (1970).
71. Cox R.G., J. Fluid Mech., **37**, 601 (1969).
72. Schowalter W.R., Chaffey C.E., Brenner H., J. Colloid Interface Sci., **26**, 152 (1963).
73. Taylor G.I., Proc. Roy. Soc. London, **A 138**, 41 (1932).
74. Roscoe R., J. Fluid Mech., **28**, 273 (1967).
75. Gauthier F., Goldsmith H.L., Mason S.G., Trans. Soc. Rheol., **15**, 297 (1971).
76. Vadas E.B., Goldsmith H.L., Mason S.G., Trans. Soc. Rheol., **20**, 373 (1976).
77. Mikami T., Cox R.G., Mason S.G., Int. J. Multiphase Flow, **2**, 113 (1975).
78. Willmet P.A., Pett R.A., Whalen T.J., Amer. Ceram. Soc. Annu. Conf., April 24 1974, Amer. Ceram. Soc., Chicago Illinois, 1974.
79. Han C.D., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 821 (1974); Han C.D. [18], p. 184.
80. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Plotnikova E.P., Sabsai O. Yu., Nikolayeva N.E., Int. J. Polym. Mater., **2**, 1 (1972).
81. Lim T.T.S., Polym. Eng. Sci., **11**, 240 (1971).

82. White J. L., Crowder J. W., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 1013 (1974).
83. Beck R. H., Jr., Annu. Tech. Conf., 29th, Soc. Plast. Eng., Washington D. C., 1971, p. 392.
84. Hall R. C., Cashulette C. G., Valentine J. A., Chadder G. D., Mater. Rev. 1975, Nat. SAMPE Tech. Conf., 7th, Vol. 7. Soc. Advancement Mater. Process Eng., Azusa, California, 1975.
85. Goettler L. A., Mod. Plast., **47** (4), 140 (1970).
86. Goettler L. A., Flowfabrication of short fiber composites, in: "Composite Materials in Engineering Design", B. R. Noton, ed., Amer. Soc. Metals, Tech. Div., Metals Park, Ohio, 1973.
87. Goettler L. A., Molding of Oriented Short Fiber Composites II—Flow through Convergent Channels. Govt. Rep. AD 776591, Washington, D. C.
88. Roberts K. D., Hill C. T., Govt. Rep. AD/A 005989, Washington, D. C.
89. Farris R. J., Trans. Soc. Rheol., **12**, 281 (1968).
90. Mencik Z., Plummer H. K., Van Oene H., J. Polym. Sci., A-200 507 (1972).
91. Hayashida H., Takahashi J., Matsui M., Proc. Int. Congr. Rheol. S. Onogi, ed. 5th, Kyoto, Jpn., 1963, Univ of Tokyo Press, Tokyo, 1970, p. 525.
92. Han C. D., Kim Y. W., Trans. Soc. Rheol., **19**, 245 (1975).
93. Vinogradov G. V., Yarlykov B. V., Tsebrenko M. V., Yudin A. V., Ablazova T. I., Polymer, **16**, 609 (1975).
94. Ablazova T. I., Tsebrenko M. B., Yudin A. B., Vinogradov G. V., Yarlykov B. V., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1781 (1975).
95. Folkes M. J., Keller A., Scalisi F. R., Kolloid Z., **251**, 1 (1973).
96. Bestul A. B., Belcher H. V., J. Appl. Phys., **24**, 696 (1953).
97. Van Oene H., unpublished results.
98. Porter R. S., Johnson J. F., J. Polym. Sci., C, No. 15, 65 (1966).
99. Hashin Z., in: "Second-order effects in Elasticity, Plasticity and Fluid Dynamics", M. Reiner, D. Abir, eds., McMillan, New York, 1964.
100. Heitmiller R. F., Maar R. Z., Zabusky H. H., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 873 (1964); Doppert H. L., Overdiep W. S., in: "Multi Component Polymer Systems", N. A. J. Platzter, ed., Adv. Chem. Ser., No. 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971.
101. Brennan C., Can. J. Chem. Eng., **53**, 126 (1975).
102. Simha R., J. Appl. Phys., **23**, 1020 (1952).
103. Yaron I., Gal-Or B., Rheol. Acta, **11**, 241 (1972).
104. Han C. D., Trans. Soc. Rheol., **18**, 163 (1974).
105. Davis J. M., Hutton J. F., Walters K., J. Phys., **D6**, 2259 (1973).
106. See Han C. D. [18], Chapter 5.
107. Han C. D., Yu T. C., Polym. Eng. Sci., **12**, 81 (1972).
108. Philippoff W., Trans. Soc. Rheol., **5**, 163 (1961).
109. Marrucci G., Trans. Soc. Rheol., **16**, 321 (1972).
110. Janeschitz-Kriegl H., Adv. Polym. Sci., **6**, 170 (1969).
111. Ho B. P., Leal L. G., J. Fluid Mech., **76**, 783 (1976).
112. Han C. D., Kim Y. W., Chen S. J., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 2831 (1975).
113. Locke C. E., Paul D. R., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2791 (1973).
114. Ide F., Hagasawa A., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 963 (1974).
115. Kowa S., J. Appl. Polym. Sci., **19**, 1625 (1975).
116. Kohler J., Riess G., Bandaret A., Eur. Polym. J., **4**, 187 (1968).

ГЛАВА 8

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (МАЛЫЕ ДЕФОРМАЦИИ) МНОГОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

Р. Дикки

R. A. Dickie, Engineering and Research Staff,
Ford Motor Company, Dearborn, Michigan

I. ВВЕДЕНИЕ

Механические свойства аморфных гомогенных полимеров при малых деформациях в значительной мере определяются процессами молекулярной релаксации. Изменение термической и механической предистории, приложение гидростатического давления и введение растворителя в полимер оказывают влияние на механические характеристики, которое можно объяснить изменением молекулярного окружения полимерных цепей. Для полимерных композитов или смесей несовместимых полимеров механические характеристики зависят не только от процессов молекулярной релаксации каждого компонента, но определяются также составом и морфологией смесей (т. е. структурой смеси на уровне более грубом, чем молекулярный), а также вновь возникшими или измененными релаксационными процессами в смесях (возникающими, например, в результате молекулярного смешения или ограничений молекулярной подвижности на поверхности жесткого наполнителя). Математические модели, описывающие механическое поведение в терминах свойств компонентов смеси, в принципе позволяют установить основные особенности этого поведения, которые могут быть объяснены с чисто механической точки зрения и, таким образом, путем исключения позволяют также идентифицировать измененные молекулярные релаксационные процессы. Хотя точные решения сформулированных механических задач были получены лишь в нескольких случаях, однако было предложено много эмпирических и полумэмпирических соотношений. В этой главе после изложения некоторых основных положений будут рассмотрены модели, позволяющие описать зависимость упругих и изотермических вязкоупругих характеристик от состава и морфологии смесей. Затем будет рассмотрено применение этих методов для описания

изохронных и изотермических вязкоупругих характеристик. В последнем случае основное внимание обращено на принцип температурно-временной суперпозиции.

II. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Для полной характеристики упругих (линейных) свойств гомогенных изотропных материалов при малых деформациях достаточно лишь двух параметров. Обычно этими параметрами являются модуль упругости при растяжении или модуль Юнга E , поперечное сжатие или коэффициент Пуассона μ , модуль сдвига G и (или) модуль всестороннего сжатия K . Модуль Юнга и коэффициент Пуассона характеризуют реакцию материала на изменение формы (дисторсия) и объема; модуль сдвига отражает реакцию материала только на изменение формы, а модуль всестороннего сжатия соответствует только реакции на изменение объема. Наиболее доступны для прямого экспериментального определения модули E и G . Коэффициент Пуассона изменяется от 0,35 для стеклообразных полимеров до 0,5 для эластомеров. Эти упругие константы связаны между собой следующими соотношениями:

$$E = 2G(1 + \mu) = 3K(1 - 2\mu), \quad (1a)$$

$$\mu = (3K - 2G)/(6K + 2G). \quad (1b)$$

Упругие свойства материала можно также охарактеризовать соответствующими податливостями $D = 1/E$, $J = 1/G$ и $B = 1/K$. Основные соотношения между константами упругости можно найти в учебниках по теории упругости [1].

Для полимеров отклик на механическое воздействие обычно зависит от времени (вязкоупругость), и потому вводятся зависящие от времени (или частоты) функции отклика, соответствующие модулям и податливостям упругих твердых тел [2, 3]. Для статической деформации модуль представляет собой отношение зависящего от времени напряжения к приложенной (постоянной) деформации. В общем виде это записывается в виде соотношения

$$M(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0. \quad (2)$$

Для динамической деформации, вызванной приложением синусоидальной деформации постоянной амплитуды и частоты ω , возникающее напряжение и модуль являются комплексными величинами. В общем виде это выражается соотношениями

$$M^*(\omega) = \sigma^*(\omega)/\varepsilon(\omega), \quad (3)$$

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega), \quad (4)$$

в которых $i = \sqrt{-1}$. Таким образом, наблюдается запаздывание возни-

кающего напряжения по отношению к приложенной деформации, и модуль может быть представлен суммой двух составляющих, одна из которых находится в фазе с приложенной деформацией, а другая отличается на $\pi/2$ радиан. Действительную часть M' модуля M^* часто называют модулем упругости или модулем накопления, а мнимую часть M'' — модулем потерь. Тангенс угла механических потерь определяется соотношением

$$\tan \delta_M = M''/M'. \quad (5)$$

Значение тангенса угла механических потерь зависит от вида деформации. Хотя этим различием обычно пренебрегают, однако в общем случае тангенс угла механических потерь при сдвиге ($\tan \delta_G = \tan \delta_J$) больше тангенса угла механических потерь при растяжении ($\tan \delta_E = \tan \delta_D$) [4]. Коэффициент Пуассона также является комплексной величиной, и $\tan \delta_\mu$ обычно значительно меньше $\tan \delta_E$ [4, 5].

Экспериментально отклик на механическое воздействие обычно изучается либо при постоянной частоте (или времени) в широком интервале температур (изохронные измерения), либо при постоянной температуре в широком интервале частот (изотермические измерения). Для измерений в широком интервале температур иногда используют метод свободных и вынужденных резонансных колебаний (например, метод торсионного маятника с постоянным моментом инерции). Такие измерения связаны с изменением как частоты, так и температуры, что затрудняет интерпретацию результатов. Как правило, изохронные измерения (проведенные преимущественно с использованием метода вынужденных колебаний постоянной частоты) в широком температурном интервале позволяют более быстро получить полную информацию о вязкоупругом поведении материала. Изотермические измерения обычно не удается провести в достаточно широком интервале времен или частот воздействия, охватывающем всю область вязкоупругого поведения материала. В связи с этим для расширения шкалы времени (или частот) используется метод температурно-временной суперпозиции. Обзор экспериментальных методов и изложение принципа температурно-временной суперпозиции даны в монографии Ферри [3]. Первая часть этой главы посвящена изохронным измерениям, заключительная часть — специальным проблемам приложения принципа температурно-временной суперпозиции к результатам изотермических измерений на смесях полимеров.

Гомогенные полимеры простого строения, будь то гомополимеры или статистические сополимеры, характеризуются единственной областью резкого изменения модуля, находящейся при температуре стеклования $T_{ст}$. На кривой тангенса угла механических потерь в этой области наблюдается соответствующий максимум. Положение перехода на температурной шкале, форма кривых в области перехода, зависимость положения и ширины этого перехода на временной шкале опре-

деляются характеристиками молекулярных релаксационных процессов каждого индивидуального полимера (см., например, Ферри [3] и Нильсен [6]).

Для гетерогенных смесей двух полимеров может наблюдаться сложная реакция на механическое воздействие, зависящая от морфологии смеси, от степени молекулярной совместимости или взаимопроникновения фаз и от размера фаз, а также, естественно, от молекулярных релаксационных процессов в каждом из компонентов смеси [6, 7]. Обычно в смеси происходят два перехода, соответствующие температурам стеклования компонентов смеси. Основной теоретической проблемой является установление отклика смеси на механическое воздействие (изменение модуля при каждом переходе, высота и положение максимума потерь) исходя из свойств компонентов смеси и предположений о ее структуре.

Морфология гетерогенных смесей изменяется в очень широких пределах. Классификационные схемы морфологии смесей и их детальное описание можно найти в работах [7—10]. Для целей приведенного в данной главе анализа достаточно ввести следующую классификацию:

1) простые дисперсии более или менее сферических включений в матрице;

2) составные (композитные) дисперсии, в которых часть полимера, представляющего матрицу, окклюдирована дисперсной фазой полимера, что приводит к образованию композиционных включений;

3) статистические дисперсии, в которых непрерывны более чем одна фаза (взаимопроникающие или многократно разветвляющиеся непрерывные структуры).

Отклик на механическое воздействие каждого из приведенных типов смесей зависит от размеров областей, их распределения и взаимодействия на межфазной границе (частичная совместимость).

III. ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ ОТ СОСТАВА

А. Упругий отклик

Имеется три группы моделей, которые используются для предсказания зависимости модуля смеси от состава: механические составные модели, позволяющие эмпирически описать отклик смеси на механическое воздействие на основе свойств составляющих ее элементов; модели, основанные на методе самосогласования, позволяющие получить приближенные выражения для зависимости модуля от состава путем анализа напряжений и деформаций вокруг характерного включения; модели, основанные на вариационном методе определения границ изменения модуля, в котором на основе определенных предпосылок определяются возможные границы изменения модуля.

1. Механические составные модели

Механические модели, подобные представленным на рис. 8.1 моделям Такаянаги, можно рассматривать как обобщение известных моделей из пружинок и демпферов, иногда используемых для обсуждения вязкоупругого отклика [1]. В моделях, представленных на рис. 8.1, предполагается, что каждый блок имеет механические свойства одного из компонентов смеси. Хотя эти модели являются, по-видимому, двухпараметрическими, однако ограничение, накладываемое соотношением

$$\lambda_I \psi_I = \lambda_{II} \psi_{II} = \phi_2, \quad (6)$$

означает наличие в каждой из моделей лишь одного переменного параметра. Часто можно встретить утверждение, что либо одна, либо другая из этих моделей лучше описывает механический отклик данной конкретной системы. Однако легко показать [12, 13], что эти две модели полностью эквивалентны в том смысле, что при соответствующем выборе параметров модели с помощью каждой из них можно получить совершенно идентичные результаты. Выражения для модуля сдвига $G_{см}$ смеси, содержащие данные параметры модели, могут быть получены различными путями. Одно из удобных выражений содержит единственный параметр α

$$\frac{G_{см}}{G_1} = \frac{\phi_1 G_1 + (\alpha + \phi_2) G_2}{(1 + \alpha \phi_2) G_1 + \alpha \phi_1 G_2}, \quad (7)$$

где

$$\lambda_I = \phi_2 / \psi_I = (\alpha + \phi_2) / (1 + \alpha) \quad (8)$$

и

$$\lambda_{II} = \phi_2 / \psi_{II} = \phi_2 (1 + \alpha) / (1 + \alpha \phi_2) \quad (9)$$

для одинакового отклика [12]. Эти модели широко применяются для описания динамических механических свойств гетерогенных систем.

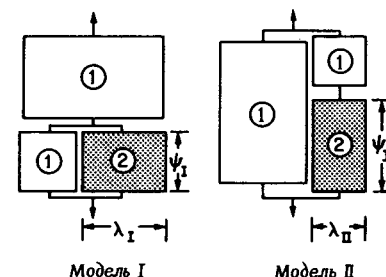


Рис. 8.1. Модели I и II Такаянаги. В представленном виде модели соответствуют значениям $\phi_2 = 0,25$ и $\alpha = 0,857$. Значения величин λ_I , ψ_I , λ_{II} и ψ_{II} приведены в табл. 8.1.

В общем случае основные особенности отклика системы на механическое воздействие могут быть описаны достаточно удовлетворительно. Эти модели были использованы в работах [11, 13—20]. Для простого параллельного соединения $\alpha = 0$, для простого последовательного соединения $\alpha = \infty$. (Для обозначения параметров модели обычно используют символы λ и ϕ ; в этой главе символ ϕ заменен на ψ , поскольку ϕ обозначает объемную долю компонента. Значки 1 и 2 относятся к фазам.)

В дальнейшем методы механического моделирования были развиты и усовершенствованы и в таком виде использованы для описания экспериментальных результатов. Краус и Роллман [21] и Фуджино и др. [22] разработали обобщенные модели, основанные на более сложном соединении элементов, обладающих механическими свойствами компонентов смеси. В моделях Фуджино постулировано существование функции распределения параметров, обусловленное морфологией смеси. Чарьер [23] предложил обобщенную модель, в которой учитывается влияние неизометричных частиц наполнителя. В этих моделях, так же как и в приведенных на рис. 8.1 моделях Такаянаги, предполагается отсутствие какого-либо взаимодействия компонентов в смеси, т.е. в смеси не происходит релаксационных процессов, не присущих компонентам смеси. Для динамических механических свойств эти модели обычно предсказывают существование двух дискретных переходов. Для смесей полимеров, в которых компоненты взаимодействуют друг с другом (за счет частичной совместимости), и для блок-сополимеров, в которых межфазные области могут оказывать существенное влияние на механический отклик, были предложены модели, учитывающие эти эффекты. Так, Мията и Хата [24] использовали для этой цели модели, содержащие простое последовательное или параллельное соединение элементов, каждый из которых моделирует гомогенную смесь компонентов. Обозначая через $\Phi_i(\phi'_A)$ объемную долю элемента i , содержащего объемную долю ϕ'_A компонента А, модуль Юнга системы с параллельным расположением элементов можно выразить уравнением

$$E_{\text{паралл}} = \sum_i \Phi_i(\phi'_A) E(\phi'_A) = \int_0^1 \Phi_i(\phi'_A) E(\phi'_A) d\phi'_A, \quad (10a)$$

где

$$\int_0^1 \Phi(\phi'_A) d\phi'_A = 1 \quad (10б)$$

и

$$\int_0^1 \Phi(\phi'_A) \phi'_A d\phi'_A = \phi_A. \quad (10в)$$

Аналогично для модели с последовательным расположением элементов

$$E_{\text{послед}} = \left[\int_0^1 \frac{\Phi(\phi'_A) d\phi'_A}{E(\phi'_A)} \right]^{-1}. \quad (11)$$

Эти уравнения использовали для анализа результатов измерения динамических механических свойств смесей поливинилацетата и полиметилметакрилата, полученных различными способами. Функцию Φ интерпретировали с позиции степени разделения на фазы.

Краус и Роллман [25] использовали для выяснения природы границ доменов в блок-сополимерах АВА и их влияния на механические характеристики модели, близкие по смыслу к моделям Мията и Хата. Они ввели параметр ориентации γ и, используя комбинированную модель с параллельным и последовательным соединением элементов, рассчитали модуль по уравнению

$$E = (E_{\text{паралл}})^{\gamma} (E_{\text{послед}})^{1-\gamma}. \quad (12)$$

Такаянаги [26] предложил обобщенную схему, в которой изменение состава статистического сополимера моделируется частично параллельным, а частично последовательным соединением элементов. Эта модель предсказывает единственную очень широкую область изменения модуля, что качественно согласуется с экспериментальными результатами (например, [27, 28]) для ряда частично совместимых систем.

Таким образом, механические модели удобны для описания эмпирических зависимостей и систематического феноменологического описания поведения смесей. Однако они не являются реалистическими (с морфологической или механической точек зрения) моделями структуры смесей или их механического отклика на внешние воздействия.

2. Модели, основанные на методе самосогласования

В так называемом методе самосогласования механический отклик идеализированной типичной композитной структуры типа показанной на рис. 8.2 сравнивается с механическим откликом гомогенного тела,

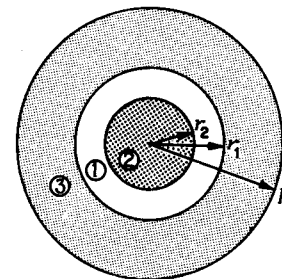


Рис. 8.2. Модель композиционного включения для расчета упругих свойств по методу самосогласования. Расчет модуля сдвига по уравнению Кернера в соответствии с этой моделью приводит к результатам, аналогичным результатам анализа моделей Такаянаги, представленным на рис. 8.1.

обладающего макроскопическими упругими свойствами (неизвестными) данного композита. Эта композитная структура состоит из сферической частицы дисперсной фазы 2, расположенной внутри матричного слоя 1, который в свою очередь находится в непрерывном теле 3, имеющем упругие свойства композита. (Указанная процедура усреднения была, по-видимому, впервые использована Бруггманом [29] для анализа механических свойств суспензий; это напоминает методы самосогласованного поля Хартри [30].) В хорошо известных расчетах Кернера [31] среднее растягивающее напряжение и деформация модельной структуры (подвергнутой деформации растяжения) приравняется напряжению и деформации соответствующего однородного тела. Для интегрирования необходимо знать относительную величину r_1 и r_2 . Эта величина находится из соотношения $(r_2/r_1)^3 = \phi_2$. Полученное при этих расчетах выражение для модуля сдвига по форме совпадает с уравнением (7), вытекающим из анализа модели Такаянаги. Однако в этом случае параметр α не является эмпирическим параметром, а представляет собой функцию коэффициента Пуассона непрерывной или матричной фазы μ_1

$$\alpha_1 = 2(4 - 5\mu_1)/(7 - 5\mu_1). \quad (13)$$

Аналогичный расчет модуля всестороннего сжатия K также приводит к уравнению, совпадающему по форме с уравнением (7),

$$\frac{K_{\text{см}}}{K_1} = \frac{\phi_1 K_1 + (\beta_1 + \phi_2) K_2}{(1 + \beta_1 \phi_2) K_1 + \beta_1 \phi_1 K_2}, \quad (14)$$

в котором $\beta_1 = (1 + \mu_1)/(2(1 - 2\mu_1))$. Модуль Юнга E и коэффициент Пуассона μ для этого композита могут быть рассчитаны на основании уравнений (1а) и (16).

Результаты, близкие по форме к результатам Кернера, были получены и в ряде других работ. Уравнение Халпина—Сяо [32—34] можно рассматривать как обобщение уравнения (7), в котором параметр A ($= 1/\alpha$) является мерой усиления и зависит от геометрии включений, их упаковки и условий нагружения. Путем выбора подходящих значений A были рассчитаны модули композитов, усиленных волокнами и длинными полосками [32]. Умура и Такаянаги [35], используя несколько отличный метод анализа, получили для модуля сдвига смесей, содержащих порошкообразный наполнитель, результаты, идентичные результатам Кернера. Аналогичные данные приведены в работе Окано [36]. Хашин [37] также получил выражения, эквивалентные уравнениям (7), (13) и (14). При использовании уравнения (14) для модуля всестороннего сжатия в форме, предложенной Хашиню, совместно с простой формой усреднения коэффициента Пуассона удалось получить выражение для модуля сдвига [38]. С помощью такой процедуры достаточно

хорошо описаны результаты эксперимента для смесей эпоксидная смола—эластомер, однако эта процедура, не имеет теоретического обоснования. Как будет отмечено ниже, наиболее общее выражение Хашина—Штрикмана [39] для верхней и нижней границ по форме близко к уравнениям Кернера.

Характер зависимостей модуля упругости при растяжении двухкомпонентных композитов, модули упругости компонентов которых сильно различаются (например, стеклообразные и каучукоподобные полимеры), схематически показан на рис. 8.3. Предполагается, что морфология этих композитов соответствует простой дисперсии сферических частиц. Для пластиков, модифицированных каучуками, предсказываемое значение модуля, как правило, больше экспериментального, а для каучуков, наполненных пластиками,—меньше. Таким образом, зависимость модуля упругости от состава в обоих случаях несколько недооценивается.

Лучшее количественное соответствие с экспериментальными результатами было получено в том случае, когда, во-первых, на основе эмпирических данных было принято другое значение соотношения r_2/r_1 и, во-вторых, при использовании иных правил усреднения при сравнении характерной структуры композита и предполагаемого однородного тела с эквивалентными свойствами. В эмпирических модификациях уравнения Кернера обычно предполагается [40—45], что концентрационная шкала несколько сжата вследствие ограниченной доли объема, которую

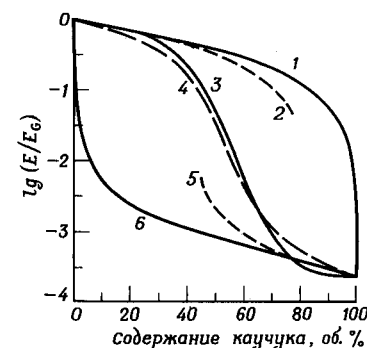


Рис. 8.3. Зависимости модуля упругости от состава для смесей твердого стеклообразного полимера и мягкого каучука.

Кривые 1 и 6 рассчитаны на основании немодифицированного уравнения Кернера, они соответствуют также границам Хашина—Штрикмана; кривые 2 и 5 соответствуют типичным экспериментальным результатам и расчетам по модифицированному уравнению Кернера и уравнению Ван-дер-Пола. Для кривых 1 и 2 непрерывной фазой является стеклообразный полимер, для кривых 5 и 6—каучукоподобный. Кривая 3—зависимость модуля упругости от состава для ряда однородных сополимеров с составом, соответствующим гетерогенным смесям. Кривая 4 соответствует предсказаниям модели Кернера с плотной упаковкой зерен и аналогичных моделей Хилла и Будянского [уравнение (20)]. E_g —модуль Юнга стеклообразного компонента.

может занимать дисперсная порошкообразная фаза. Анализ с учетом механически эффективной объемной доли может быть проведен путем решения уравнения Кернера для модуля сдвига композита для объемной доли

$$\phi_{2\text{эфф}} = \frac{(G_{\text{см}} - G_1)(G_1 + \alpha_1 G_2)}{(G_2 - G_1)(G_1 + \alpha_1 G_{\text{см}})} \quad (15)$$

После этого механически эффективная объемная доля $\phi_{2\text{эфф}}$ может быть рассчитана на основании экспериментальных значений модуля. С позиций представленной на рис. 8.2 модели уравнение (15) определяет величину r_1 через r_2 не путем произвольно выбранного соотношения $r_2/r_1 = \phi_2^{1/3}$, а эмпирически, на основе механических данных. Экспериментально величина $\phi_{2\text{эфф}}$ часто может быть представлена соотношением

$$\phi_{2\text{эфф}} = \phi_2 + \phi_2^2(1 - \phi_{2m})/\phi_{2m}^2 \quad (16)$$

Это соотношение было впервые предложено Нильсеном [40—42] в связи с несколько отличной, но почти эквивалентной [46] модифицированной формой уравнения Кернера. Для эластомеров, наполненных твердыми наполнителями, значение параметра ϕ_{2m} отвечающего экспериментальным данным, составляет 0,60—0,65; для случая стеклообразной полимерной матрицы, наполненной каучукоподобными частицами, величина ϕ_{2m} находится в пределах 0,80—0,83.

Зигель и Романов [47, 48] использовали аналогичный подход, основанный на уравнении Кернера. Они предложили следующее выражение для эффективной объемной доли:

$$\phi_{\text{эфф}} = B \phi_2, \quad (17)$$

в котором B —параметр взаимодействия и по интерпретации авторов представляет собой долю мягкой полимерной матрицы, иммобилизованной поверхностью твердого наполнителя. Установлено, что экспериментальные результаты для сополимера полиэтилена с винилацетатом с высокомолекулярными полимерами в качестве твердого наполнителя хорошо описываются уравнением (17), причем параметр B практически не зависит от температуры и для исследованных систем изменяется в пределах от 1,6 до 2,3. С использованием подобного подхода были проанализированы и результаты для неполимерных твердых наполнителей [44, 48].

Механический отклик идеальной композитной структуры, изображенной на рис. 8.2, проанализирован Ван-дер-Полом [49], который применил для этого метод, развитый Фрелихом и Заком [50] для расчета реологических свойств дисперсий. В выводе Ван-дер-Пола использовано предположение, что на достаточно большом расстоянии R от центра включения деформация в композите и гомогенном теле одинакова, за

исключением членов порядка больше 3 в $1/R$. Полученные Ван-дер-Полом результаты были использованы для анализа большого количества экспериментальных данных, опубликованных Шварцлем с сотр. [51—53] для наполненных уретановых эластомеров. При этом установлено, что для частиц большого размера наблюдается блестящее соответствие экспериментальных данных с расчетными. Хорошее соответствие экспериментальных данных с расчетами Ван-дер-Пола установлено и для других наполненных систем [53—55]. Хашин [56] указал на ошибочные решения, содержащиеся в выводах Ван-дер-Пола. Смит [57, 58] ввел поправки в вывод Ван-дер-Пола и получил более простой по форме результат. Количественно исходные и исправленные результаты Ван-дер-Пола очень близки. Было также показано [45], что для $G_2 \gg G_1$ результат Ван-дер-Пола—Смита фактически идентичен модифицированному результату Кернера при значении $\phi_{2m} = 0,63$, а для $G_2 \ll G_1$ результат Ван-дер-Пола—Смита почти идентичен модифицированному результату Кернера при значении $\phi_{2m} = 0,8$. Таким образом, для этих предельных случаев модифицированное уравнение Кернера можно считать однопараметровым приближением уравнения Ван-дер-Пола—Смита. Если отношение модуля наполнителя к модулю матрицы по порядку величины близко к единице, эта эквивалентность нарушается. Модифицированное уравнение Кернера хорошо описывает экспериментальные данные в этой области, однако эмпирическая модификация уравнения Ван-дер-Пола—Смита путем введения в него выражения для эффективной объемной доли в форме

$$\phi_{2\text{эфф}} = \phi_2 + k(\phi_2/d)^{2/3}, \quad (18)$$

где d —размер дисперсной частицы (в микронах) и k —эмпирический параметр порядка 1, позволяет описать более широкий набор данных [45].

Выражение для модуля сдвига в подходе Ван-дер-Пола—Смита получается путем решения квадратичного уравнения

$$AX^2 + BX + C = 0, \quad (19)$$

$$A = [4P(7 - 10\mu_1) - Sa^7][Q - (8 - 10\mu_1)(G_2/G_1 - 1)a^3] - 126P(G_2/G_1 - 1)a^3(1 - a^2)^2,$$

$$B = 35(1 - \mu_1)P[Q - (8 - 10\mu_1)(G_2/G_1 - 1)a^3] - 15(1 - \mu_1)[4P(7 - 10\mu_1) - Sa^7](G_2/G_1 - 1)a^3,$$

$$C = -525P(1 - \mu_1)^2(G_2/G_1 - 1)a^3,$$

в котором величины P , Q и S определяются следующим образом:

$$P = (7 + 5\mu_2)G_2/G_1 + 4(7 - 10\mu_2),$$

$$Q = (8 - 10\mu_1) G_2/G_1 + (7 - 5\mu_1),$$

$$S = 35(7 + 5\mu_2) G_2/G_1 (1 - \mu_1) - P(7 + 5\mu_1),$$

$$X = (G_{cm}/G_1 - 1); \quad a^3 = \phi_2.$$

Для модуля всестороннего сжатия как подход Кернера, так и подход Ван-дер-Пола приводит к одному и тому же уравнению (14). Шварцль и др. [51—53] обнаружили прекрасное совпадение экспериментальных значений модуля всестороннего сжатия с этим уравнением.

Уравнения Кернера и Ван-дер-Пола относятся к простым дисперсиям с четко выраженной матрицей и включениями. Для составных (композитных) дисперсий расчет модуля может быть выполнен в две стадии [12]. Сначала оцениваются свойства включений, после чего эти результаты используют для оценки модуля всего композита. Для дисперсий с двумя характерными размерами частиц важным параметром является, по-видимому, относительный размер частиц [44, 59, 60]. И в этом случае расчет проводится в две стадии: сначала рассчитывается модуль композиции, состоящей из матрицы и частиц меньшего размера, затем этот модуль принимается в качестве эффективного модуля матрицы и проводится повторный расчет для частиц большего размера. Этот подход был использован для расчета зависимости модуля от состава для композитов, содержащих в эластомерной матрице твердый наполнитель с бимодальным распределением частиц по размерам [59, 60], и для ряда модифицированных каучуком термопластов, наполненных стеклянными шариками [43].

Для смесей, в которых нет четко выраженной матрицы и каждый из компонентов может считаться непрерывным, но которые тем не менее являются изотропными и макроскопически гомогенными, необходим иной подход. В одном из методов, предложенном Нильсеном [7, 40], предполагается, что модуль таких материалов можно оценить путем применения геометрического правила усреднения к величинам, полученным на основании использования эмпирически модифицированного уравнения Кернера для композитов, в которых матрицей является сначала один компонент, а затем — другой. Другой метод основан на результатах, изложенных в одном из разделов статьи Кернера [31], где рассматриваются так называемые «композиты с плотной упаковкой зерен». Исходные выводы Кернера относятся к n -компонентным композитам, состоящим из матрицы и $n - 1$ дисперсных порошкообразных компонентов-включений. При $n = 2$ приходим к результату, полученному ранее [уравнение (7), в котором значение α определяется уравнением (13)]. Если $n = 3$ (т.е. если в непрерывной матрице имеется два типа включений) и если объемная доля матрицы стремится к нулю, тогда на основании уравнения для модуля матрицы можно получить значение модуля всего композита. При статистическом расположении зерен ком-

понента 1 и зерен компонента 2 в композите получены следующие уравнения для модулей G_{cm} и K_{cm} :

$$\phi_1 (G_1 - G_{cm})(G_{cm} + \alpha_{cm} G_2) + \phi_2 (G_2 - G_{cm})(G_{cm} + \alpha_{cm} G_1) = 0, \quad (20a)$$

$$\phi_1 (K_1 - K_{cm})(K_{cm} + \beta_{cm} K_2) + \phi_2 (K_2 - K_{cm})(K_{cm} + \beta_{cm} K_1) = 0, \quad (20b)$$

в которых

$$\alpha_{cm} = 2(4 - 5\mu_{cm})/(7 - 5\mu_{cm}) = 6(K_{cm} + 2G_{cm})/(9K_{cm} + 8G_{cm}),$$

$$\beta_{cm} = (1 + \mu_{cm})/2(1 - 2\mu_{cm}) = 3K_{cm}/4G_{cm}.$$

Алгебраически эти результаты идентичны результатам, полученным Хиллом [61] и Будянским [62, 63]; качественно эти результаты подобны результатам, получающимся при использовании предложенной Нильсеном процедуры усреднения. Фаучер [64] использовал уравнение (20) при анализе зависимости модуля от состава блок-сополимеров. Результаты расчетов по уравнению (20) также представлены на рис. 8.3 (кривая 4).

Полимерные смеси с высокой анизотропией свойств можно получить экструзией; для определенных блок-сополимеров при этом образуются в высшей степени упорядоченные структуры [65—68]. Механические свойства экструдированных блок-сополимеров АВА были успешно проанализированы Арриджем и Фольксом [69] с позиций теорий упрочнения волокнами. Рассмотрение этих теорий выходит за рамки данной главы, их изложение и соответствующую литературу можно найти в работах Эштона и др. [32], а также Гарга и др. [70]. Отклик ламелярных структур на механическое воздействие был проанализирован на основании моделей с последовательным и параллельным расположением компонентов [25, 32, 70].

3. Модели, основанные на методе определения границ модуля

Метод самосогласования основан на упрощенных представлениях о морфологии и физическом поведении композитов, что позволяет получить одно, но приближенное значение модуля. Альтернативным является подход, позволяющий определить границы или пределы изменения модуля. Этот подход основан на использовании вариационных принципов расчета энергии деформации с последующим определением возможных границ изменения модулей композитов. Пол [71] и Хашин [37] использовали для этого принцип минимума потенциальной энергии и принцип минимума дополнительной потенциальной энергии. Пол выполнил расчеты для фаз произвольной формы, а Хашин — для композитов, содержащих сферические включения в матрице (более точно — для определенного распределения частиц). Хашин и Штрикман [39] определили границы изменения G и K для фаз произвольной формы,

использовав для этого дополнительные вариационные принципы. Хилл [74] показал, что аналогичный диапазон изменений модуля K может быть получен для двухкомпонентной системы без привлечения этих дополнительных принципов. Хотя результаты подобных расчетов точны, но границы изменения совпадают лишь в нескольких специальных случаях [74] и для данной композиции обычно получается определенная область возможных значений модуля. Часто возможные границы изменения модулей слишком широки для того, чтобы их можно было полезно использовать при предсказании отклика системы на механическое воздействие, однако они дают потенциальную возможность проверить основные предположения о том, является смесь или композит изотропным, остается ли поведение компонентов в смеси таким же, как в индивидуальном блочном состоянии, существует ли достаточно совершенная адгезия между фазами.

Верхняя граница изменения модуля сдвига композита, полученная Полом [71], соответствует параллельному соединению элементов, обладающих свойствами компонентов смеси; нижняя граница относится к последовательному соединению элементов

$$[(\phi_1/G_1) + (\phi_2/G_2)]^{-1} \leq G_{\text{см}} \leq \phi_1 G_1 + \phi_2 G_2. \quad (21)$$

Для композитов, представляющих включения сферических частиц в матрице, Хашин [37] получил более узкие границы изменения модуля при следующих предположениях: каждая частичка дисперсной фазы считается помещенной в оболочку из материала матрицы; состав каждой сферы соответствует общему составу композита и распределение сфер по размерам позволяет полностью заполнить пространство (т.е. сферы могут иметь бесконечно малый размер). Для модуля всестороннего сжатия верхняя и нижняя границы совпадают между собой, причем это точное единственное значение совпадает с рассчитанным по уравнению Кернера (и Ван-дер-Пола), т.е. по уравнению (14). Верхняя и нижняя границы изменения модуля сдвига не совпадают между собой, причем выражения для границ в явном виде не получены. Однако эти границы устанавливаются простой приближенной формулой, которая, как легко показать, трансформируется в результат, полученный Кернером и выражаемый уравнениями (7) и (13).

Самыми узкими из полученных до сих пор границ независимо от характера морфологии композита являются границы, установленные Хашинем и Штрикманом [39]. Для двухкомпонентного композита эти границы имеют вид

$$K_{\text{низ}} = K_1 \frac{\phi_1 K_1 + (\beta_1 + \phi_2) K_2}{(1 + \beta_1 \phi_2) K_1 + \beta_1 \phi_1 K_2} \leq \\ \leq K_{\text{см}} \leq K_2 \frac{\phi_2 K_2 + (\beta_2 + \phi_1) K_1}{(1 + \beta_2 \phi_1) K_2 + \beta_2 \phi_2 K_1} = K_{\text{верх}}, \quad (22a)$$

$$G_{\text{низ}} = G_1 \frac{\phi_1 G_1 + (\alpha_1 + \phi_2) G_2}{(1 + \alpha_1 \phi_2) G_1 + \alpha_1 \phi_1 G_2} \leq \\ \leq G_{\text{см}} \leq G_2 \frac{\phi_2 G_2 + (\alpha_2 + \phi_1) G_1}{(1 + \alpha_2 \phi_1) G_2 + \alpha_2 \phi_2 G_1} = G_{\text{верх}}. \quad (226)$$

Индексы 1 и 2 относятся соответственно к фазе с низким и высоким модулем, а параметры α и β являются введенными ранее функциями коэффициента Пуассона. По своей форме эти границы идентичны результатам расчетов Кернера в предположении, что для нижней границы матрицей является низкомолекулярный материал, а для верхней границы матрицу образует материал с высоким модулем. Таким образом, возвращаясь к рис. 8.3, следует отметить, что кривые 1 и 6 на этом рисунке, которые выше рассматривались как зависимость модуля от состава, предсказываемая уравнением Кернера для указанной фазовой морфологии, теперь могут рассматриваться как верхний и нижний пределы изменения модуля независимо от морфологии. В такой интерпретации из этих зависимостей следует лишь единственное предсказание, что экспериментальное значение модуля должно находиться между кривыми 1 и 6. Проведенное обсуждение границ изменения ограничено двухкомпонентными системами, однако эти результаты можно легко распространить и на многокомпонентные системы [37, 39, 70].

Совершенно различные механические отклики мягкой и твердой непрерывной полимерной матрицы и содержащих частицы смесей, предсказываемые уравнениями Кернера—Ван-дер-Пола—Смита и экспериментально установленные для композитов типа простых дисперсий, вполне находятся в границах Хашина—Штрикмана. Отклик гомогенных сополимеров также может (но не должен) попадать в диапазон Хашина—Штрикмана; как показано на рис. 8.3, при определенной температуре измерений зависимость модуля гомогенного сополимера от состава может быть очень похожей на зависимость, предсказываемую уравнением (20). Таким образом, интерпретировать зависимость модуля от состава с позиции разделения фаз и морфологии следует, очевидно, с большой осторожностью. Для случаев, когда возможно полное разделение фаз, был предложен метод анализа зависимости модуля от состава с целью определения степени агрегации включений [12, 28, 75, 76]. Дополнительную информацию о фазовом разделении и морфологии должен дать анализ динамических механических свойств во всей области вязкоупругого поведения. Эти результаты обсуждаются в следующем разделе данной главы.

Б. Вязкоупругий отклик

Приведенные в разд. III, А уравнения относятся к упругим модулям; полученные на основе анализа составных моделей и на основе метода

самосогласования уравнения для значений модуля можно применять и для анализа вязкоупругого отклика путем прямого использования принципа соответствия, т.е. путем замены модулей упругости на комплексные модули [77—79]. Фактически анализ отклика механических моделей проводится с позиции вязкоупругих свойств; принцип соответствия в этом случае может быть использован для получения соотношения вязкоупругости на основании приведенных здесь соотношений упругости [например, уравнение (7)]. Принцип соответствия был применен, например, к уравнениям Кернера и Ван-дер-Пола и распространен [80] на выражения для модулей материалов упрочненных волокнами. Условия применимости принципа соответствия проанализированы Шапери [79]. Для уравнения Кернера были получены в явном виде выражения для модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь [12, 81], которые, очевидно, действительны и для моделей Такаянаги. Если предположить, что коэффициент Пуассона матрицы — вещественное число (т.е. $\mu_1 \approx 0$), то применение принципа соответствия к уравнению Кернера приводит к следующим выражениям:

$$G_{cm}' = G_1' A/C - G_1'' B/C, \quad (23a)$$

$$G_{cm}'' = G_1'' A/C + G_1' B/C, \quad (23б)$$

в которых

$$A = \phi_1 (1 + \alpha_1 \phi_2) (G_1'^2 + G_1''^2) + \phi_1 (\alpha_1 + \phi_2) \alpha_1 (G_2'^2 + G_2''^2) +$$

$$+ [\phi_1^2 \alpha_1 + (\alpha_1 + \phi_2)(1 + \alpha_1 \phi_2)] (G_1' G_2' + G_1'' G_2''),$$

$$B = (\alpha_1 + 1)^2 \phi_2 (G_2' G_1' - G_1'' G_2''),$$

$$C = (1 + \alpha_1 \phi_2)^2 (G_1'^2 + G_1''^2) + \phi_1^2 \alpha_1^2 (G_2'^2 + G_2''^2) +$$

$$+ 2(1 + \alpha_1 \phi_2) \phi_1 \alpha_1 (G_2' G_1' + G_2'' G_1'').$$

Для тангенса угла механических потерь соответствующее выражение имеет вид

$$(\operatorname{tg} \delta_G)_{cm} = G_{cm}''/G_{cm}' = \frac{B/A + (\operatorname{tg} \delta_G)_1}{1 - (\operatorname{tg} \delta_G)_1 B/A}. \quad (24)$$

Предельные модели параллельного и последовательного соединения

элементов для вязкоупругого отклика могут быть получены * из уравнений (23) и (24) подстановкой соответственно $\alpha = 0$ или ∞ .

Исходя из соображений размерности, Хашин [77] пришел к выводу, что для композита, в котором матрица (компонент 1) обладает вязкоупругими свойствами, а наполнитель (компонент 2) — упругими, тангенс угла механических потерь композита должен быть равен тангенсу угла потерь матрицы при условии, что отношение G_2/G_1 либо значительно больше единицы, либо значительно меньше. Аналогично при этих условиях $B/A \approx 0$ и $(\operatorname{tg} \delta_G)_{cm} \approx (\operatorname{tg} \delta_G)_1$. При сравнимых значениях модулей фаз простого выражения для тангенса потерь $(\operatorname{tg} \delta_G)_{cm}$ для композита получить не удается, и различия между тангенсом потерь композита и матрицы не обязательно связаны с появлением новых или модификацией существующих механизмов релаксации.

Границы изменений вязкоупругих свойств требуют специального рассмотрения. В явной форме выражения для них были выведены Христенсеном [78] и Роско [82]. Христенсен предложил общее выражение для границ модуля всестороннего сжатия; для модуля сдвига эти результаты применимы лишь для суспензий пузырьков и твердых частиц. Полученные Христенсеном результаты по форме напоминают уравнения Хашина для композитов со сферическими включениями, однако их применимость к смесям полимеров ограничена предельными значениями отношения модуля наполнителя к модулю матрицы при расчетах модуля сдвига композита. Роско нашел нижние границы компонентов комплексного динамического модуля сдвига (G^*) и податливости (J^*) для произвольной геометрии фаз и свойств этих фаз, которые имеют форму

$$P_{cm} \geq 1/(\phi_1/P_1 + \phi_2/P_2) = P_{низ}, \quad (25)$$

где P имеет смысл G' , G'' , J' или J'' . Верхние границы были рассчитаны из нижних, поскольку

$$(G')^2 + (G'')^2 = 1/[(J')^2 + (J'')^2],$$

$$(G_{cm}')^2 \leq 1/[(J_{низ}')^2 + (J_{низ}'')^2] - (G_{низ}'')^2. \quad (26)$$

В упругом приближении эти границы вырождаются в границы для параллельно-последовательной модели Пола [71] [уравнение (21)].

* Для модели с параллельным соединением

$$G_{cm}' = \phi_1 G_1' + \phi_2 G_2', \quad G_{cm}'' = \phi_1 G_1'' + \phi_2 G_2''.$$

Для модели с последовательным соединением A , B и C переходят в

$$A = \phi_1 (G_2'^2 + G_2''^2); \quad B = \phi_2 (G_1'^2 + G_1''^2);$$

$C = \phi_1^2 (G_2'^2 + G_2''^2) + \phi_2^2 (G_1'^2 + G_1''^2) + 2\phi_1 \phi_2 (G_1' G_2' + G_1'' G_2'')$
и G_{cm}' и G_{cm}'' могут быть рассчитаны из уравнений (23a) и (23б)

Более узкие приближенные границы для модуля сдвига G' могут быть получены при применении принципа соответствия к границам Хашина—Штрикмана. Алгебраически эти результаты идентичны по форме уравнению (22.6) при замене G'_1 , G'_2 и $G'_{см}$ на их упругие аналоги. Тангенс угла потерь и модуль потерь в общем случае не ограничены выражениями лишь для области упругости [79]. Приближенные значения границ для модуля потерь можно найти, используя выражения Хашина [83] для коэффициента вязкости и принцип соответствия и вводя G'' вместо $\eta\omega$, где η' — действительная часть комплексной динамической вязкости и ω — круговая частота. И в этом случае полученные результаты по форме идентичны уравнению (22.6), если значения G'_1 , G'_2 , $G'_{см}$ заменить на G''_1 , G''_2 и $G''_{см}$ соответственно. Для тангенса потерь можно написать следующее выражение:

$$G''_{низ}/G'_{верх} \leq \tan \delta_G \leq G''_{верх}/G'_{низ}, \quad (27)$$

однако определяемые им границы слишком широки, чтобы их можно было полезно использовать.

Бакнел и Холл [84] рассчитали границы для модуля сдвига G' и тангенса потерь $\tan \delta_G$ для модифицированных каучуком пластиков. Поскольку эти расчеты базируются на результатах Хашина для модуля упругости композитов со сферическими включениями, можно предположить, что границы для G' приближенно правильны, а для $\tan \delta_G$ — неверны [79].

IV. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МОДУЛЯ КОМПОЗИТОВ

Расчеты температурной зависимости изохронного модуля обычно проводят, используя модели, которые описывают зависимость модуля от состава, и применяя их последовательно к данным изохронных измерений на составляющих смеси компонентах для представляющего интерес температурного интервала. При этом различие в коэффициентах теплового расширения компонентов не принимается во внимание и предполагается (так же, как и при расчетах зависимости модуля от состава), что свойства компонентов в смеси не отличаются от их свойств в блоке. В расчетах не учитываются также влияние локального гидростатического давления и вытекающие из этого релаксационные процессы, хотя можно ожидать, что они влияют на экспериментальные результаты, например приводя к дополнительной температурной зависимости [42].

А. Модельные расчеты

Типичные примеры модельных расчетов и их интерпретации можно найти в работах [12, 75, 76]. На рис. 8.4 и 8.5 приведены заимствованные из работы Дикки [12] результаты расчетов динамического мо-

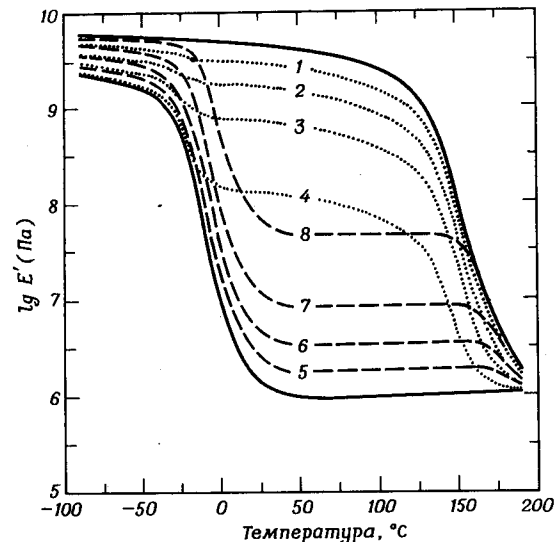


Рис. 8.4. Зависимость $\lg E'$ от температуры для полиметилметакрилата (верхняя сплошная кривая) и полибутилакрилата (нижняя сплошная кривая) при частоте 110 Гц [12]. Промежуточные кривые рассчитаны для смесей с использованием параметров, приведенных в табл. 8.1. Детальный анализ дан в тексте.

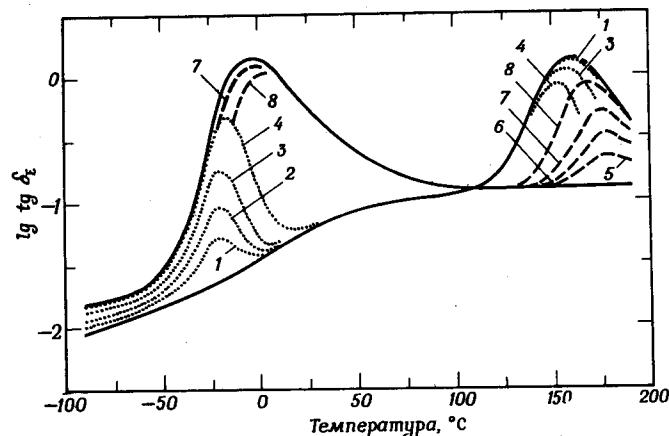


Рис. 8.5. Зависимость тангенса потерь от температуры для полиметилметакрилата и полибутилакрилата (сплошные кривые) [12]. Промежуточные кривые рассчитаны для смесей с использованием параметров, приведенных в табл. 8.1. Детальный анализ дан в тексте.

дуля Юнга для полиметилметакрилата и полибутилакрилатного каучука. Расчеты проведены по уравнению Кернера сложной формы. Эту форму уравнения Кернера очень часто используют при анализе зависимости модуля от состава композита, и полученным при расчетах кривым можно дать различную интерпретацию. С позиций моделей Такаянаги эти кривые характеризуются параметрами моделей, значения которых приведены в табл. 8.1. Кривая 1 соответствует отклику, отвечающему модели, изображенной на рис. 8.1. Выводы, которые можно сделать из анализа модели Такаянаги, достаточно произвольны и условны и существенно зависят от выбора модели I или II. На рис. 8.4 и 8.5 приведены также результаты расчетов на основании немодифицированного и модифицированного уравнений Кернера для композитов с морфологией простых дисперсий с использованием указанных в табл. 8.1 значений объемной и эффективной объемной долей. Полученные на основании этого подхода кривые 1—4 соответствуют смесям, в которых матрицей или непрерывной фазой является полиметилметакрилат (ПММА), а кривые 5—8 относятся к смесям, в которых непрерывной фазой является полибутилакрилат (ПБА).

Таблица 8.1

Параметры моделей для расчета кривых, приведенных на рис. 8.4 и 8.5

Кривая на рис. 8.4 и 8.5	Уравне- ние Кер- нера	Модифициро- ванное уравне- ние Кернера			Модели Такаянаги I и II				Границы Хашина — Штрикмана		
		ϕ_2	ϕ_2	$\phi_{2эф}$	ϕ_2	λ_I	ψ_I	λ_{II}	ψ_{II}	ϕ_1	ϕ_2
Простое включение ПБА в матрице ПММА										Верхние гра- ницы	
	$\mu_1 = 0,35$		$\mu_1 = 0,35$ $\phi_{2m} = 0,83$			$\alpha = 0,857$				$\mu_1 = 0,35$	
1	0,25	0,236	0,25	0,25	0,596 ^a	0,419 ^a	0,382 ^a	0,654 ^a	0,75	0,25	
2	0,50	0,450	0,50	0,50	0,731	0,684	0,649	0,796	0,50	0,50	
3	0,75	0,647	0,75	0,75	0,865	0,867	0,848	0,885	0,25	0,75	
4	0,95	0,794	0,95	0,95	0,973	0,976	0,972	0,977	0,05	0,95	
Простое включение ПММА в матрице ПБА										Нижние грани- цы	
	$\mu_1 = 0,50$		$\mu_1 = 0,50$ $\phi_{2m} = 0,60$			$\alpha = 0,667$				$\mu_1 = 0,50$	
5	0,25	0,204	0,25	0,25	0,550	0,454	0,357	0,700	0,25	0,75	
6	0,50	0,358	0,50	0,50	0,700	0,714	0,625	0,800	0,50	0,50	
7	0,75	0,487	0,75	0,75	0,850	0,882	0,883	0,900	0,75	0,25	
8	0,95	0,578	0,95	0,95	0,970	0,979	0,969	0,980	0,95	0,05	

* Значения параметров моделей Такаянаги, приведенных на рис. 8.1.

Представленные на рис. 8.4 кривые модуля потерь могут быть рассмотрены и с позиций приближенных границ (по крайней мере, в области малых значений потерь), установленных на основании границ Хашина—Штрикмана и принципа соответствия. В этой интерпретации ϕ_2 представляет собой объемную долю мягкого компонента (в данном случае — полибутилакрилатный каучук), а ϕ_1 — объемную долю твердого компонента (полиметилметакрилата). При этом не делается никаких предположений относительно морфологии, а также протяженности и непрерывности фаз. Кривые 1 и 7 являются границами для смесей, содержащих 0,25 об. доли мягкого компонента, кривые 2 и 6 — 0,5 об. доли, а кривые 3 и 5 — 0,75 об. доли.

Анализируя полученные результаты более детально и считая, что эти зависимости характеризуют поведение смесей с конкретной простой фазовой морфологией, можно сделать вывод, что между температурами стеклования температурная зависимость свойств смесей близка к температурной зависимости свойств матрицы. Кажущаяся температура стеклования дисперсных фаз (положение максимума тангенса угла механических потерь) имеет тенденцию к некоторому смещению. Такое смещение не связано ни с эффектами теплового расширения, которые не принимали во внимание при теоретических расчетах, ни с изменением модуля компонента, вызванным механической деформацией, поскольку в расчетах предполагалось, что механические свойства фаз неизменны и соответствуют свойствам компонентов в блоке. Это смещение скорее является следствием изменения геометрического, механического сцепления компонентов, возникающего как результат изменения соотношения между модулями компонентов с температурой в области переходов. Наиболее существенны подобные смещения для смесей, в которых полимер с высокой температурой стеклования диспергирован в полимере с более низкой температурой стеклования: высокотемпературный максимум тангенса потерь смещается в область более высоких температур, чем этого можно было бы ожидать, т.е. в область, трудно доступную экспериментально. Таким образом, отсутствие отдельного высокотемпературного максимума тангенса потерь еще не означает отсутствия в системе дисперсной фазы с высокой температурой стеклования. Положение пика потерь, соответствующего матрице, напротив, не очень зависит от наличия дисперсной фазы, за исключением случая, когда ее объемная доля приближается к ϕ_{2m} . Хотя эти эффекты менее выражены, тем не менее они существенны для смесей, в которых полимер с низкой температурой стеклования распределен в матрице полимера с высокой температурой стеклования. Для таких материалов смещение положения максимума потерь не обязательно связано с изменением $T_{ст}$ или с изменением взаимодействия между компонентами. Такое объяснение этим результатам можно дать лишь в том случае, когда их нельзя объяснить разумно с позиции простых модельных расчетов [76, 85]. Изменение состава смеси в первую очередь отражается на высоте максимума тангенса потерь дисперсной фазы и на величине модуля потерь в области ме-

жду температурами стеклования компонентов, а максимум тангенса потерь матрицы в меньшей степени подвержен влиянию дисперсной фазы.

Рассмотрение представленных на рис. 8.4 зависимостей для модуля потерь с позиций модели границ не является, по-видимому, плодотворным, поскольку границы слишком широки во всей температурной области.

Проведенное до сих пор рассмотрение динамического отклика было ограничено простыми двухкомпонентными дисперсиями. Экспериментально обнаружено, что присутствие сложных композиционных включений в значительной степени увеличивает величину тангенса потерь в модифицированных каучуками ударопрочных пластиках [86—88]. Некоторые из эффектов влияния этих частиц на механические свойства, приписываемые влиянию размеров частиц при постоянном содержании каучука [89] и возможной прививки [90], частично, по-видимому, обусловлены изменением объемной доли дисперсной фазы, которое происходит в результате перехода части материала матрицы во включения. Бон [75, 76] и Дикки [12, 28, 43] исследовали это влияние изменения морфологии с позиций механических моделей и на основе метода самосогласования. Представляют также интерес результаты расчетов влияния мягкого поверхностного слоя на распределение напряжений вокруг твердого включения, опубликованные Матонисом и Смоллом [91]. Эти авторы установили, что даже очень тонкий мягкий промежуточный слой эффективно нарушает связанность твердого наполнителя с матрицей, и потому принципиальная разница в поведении между простыми и сложными дисперсиями одного и того же состава может быть обусловлена изменением объемной доли включений. Детальные расчеты ожидаемого отклика смесей со сложными включениями, проведенные Дикки [12] на основе уравнения Кернера, показали, что в температурном интервале между двумя главными релаксационными переходами модуль является функцией лишь объемной доли включений и не зависит от их морфологии. Таким образом, сравнение экспериментальных значений модуля в этой промежуточной области температур с величинами, предсказываемыми уравнениями Кернера (модифицированными) и Вандер-Пола, позволяет оценить объемную долю включений (сложных) и вместе с данными об общем составе композиции сделать вывод о морфологии смеси, если только свойства компонентов смеси не сильно отличаются от их свойств в блоке. Модельные расчеты показали также, что пик тангенса потерь, соответствующий полимеру-матрице, мало зависит от фазовой морфологии. Высота пика тангенса потерь дисперсной фазы является в основном функцией объемной доли включений, но может существенно зависеть и от морфологии смеси. Таким образом, высота пика тангенса потерь — менее надежная характеристика доли объемных включений по сравнению с величиной модуля упругости.

При некоторой температуре, находящейся между температурами стеклования компонентов, тангенсы потерь компонентов становятся

одинаковыми. Обозначая эту температуру через T_x , имеем

$$[\operatorname{tg} \delta_G(T_x)]_1 = [\operatorname{tg} \delta_G(T_x)]_2 = [\operatorname{tg} \delta_G]_x.$$

Если μ_1 и μ_2 равны нулю, уравнение Кернера для вязкоупругих свойств при температуре T_x предсказывает, что для простой и составной дисперсий $(\operatorname{tg} \delta_G)_{\text{см}} = (\operatorname{tg} \delta_G)_x$ [см. уравнение (24); если $(\operatorname{tg} \delta_G)_1 = (\operatorname{tg} \delta_G)_2$, то $B = 0$, что приводит к указанному результату]. Таким образом, рассчитанная по уравнению Кернера зависимость тангенса потерь всегда проходит через точку T_x со значением тангенса $(\operatorname{tg} \delta_G)_x$ (на рис. 8.5 T_x лежит около 110°C).

Б. Сравнение с экспериментальными результатами

Применение границ Хашина—Штрикмана и уравнения Кернера к замиксованным из работы Дикки и Чунга [28] экспериментальным результатам, для которых можно использовать модельные расчеты рис. 8.4 и 8.5, иллюстрируют рис. 8.6—8.9. Данные на рис. 8.6 и 8.7 получены для смеси, приготовленной совместной коагуляцией двух латексов.

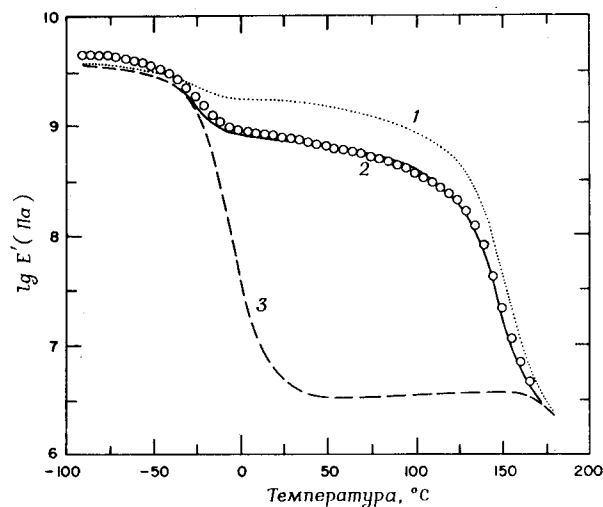


Рис. 8.6. Зависимость $\lg E'$ от температуры при частоте 110 Гц для смесей полиметилметакрилата и полибутилакрилата с равным весовым содержанием компонентов [28].

Кривые 1 и 3 приблизительно соответствуют верхней и нижней границе Хашина—Штрикмана, а также предсказаниям немодифицированного уравнения Кернера для простой фазовой морфологии. Кривая 2 получена путем расчета по модифицированному уравнению Кернера для составной дисперсии (61 вес. % составных включений, содержащих 14,4 вес. % стеклообразного полимера в каучуке).

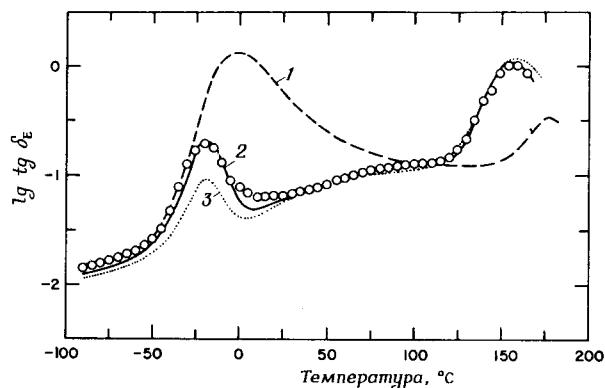


Рис. 8.7. Зависимость тангенса потерь от температуры при частоте 110 Гц для смесей, приведенных на рис. 8.6 [28].

Кривые 1 (непрерывная фаза образована каучукоподобным компонентом) и 3 (непрерывная фаза образована стеклообразным полимером) соответствуют расчету по немодифицированному уравнению Кернера для простой дисперсии. Кривая 2 получена путем расчета по модифицированному уравнению Кернера для условий, приведенных в подписи к рис. 8.6.

Относительно высокое значение модуля материала позволяет предположить, что непрерывную фазу образует стеклообразный полимер. Верхняя граница модуля упругости, которая примерно соответствует предсказываемой немодифицированным уравнением Кернера границе для смеси такого же состава с простыми каучукоподобными включениями в стеклообразной матрице, количественно не очень хорошо совпадает с экспериментальными результатами, хотя качественное совпадение во всем температурном интервале достаточно хорошее. Поскольку форма зависимости модуль—температура подобна форме верхней границы и поскольку $[\lg \delta_G(T_x)]_{\text{см}} = (\lg \delta_G)_x$, соответствие с предсказанием модифицированного уравнения Кернера может быть, вероятно, достигнуто путем подходящего выбора морфологии смеси. Действительно, как следует из данных рис. 8.6 и 8.7, поведение смеси может быть во всем температурном интервале описано модифицированным уравнением Кернера, если предположить, что ее морфология является сложной. Объемная доля, а следовательно, и состав дисперсной фазы этой смеси были определены путем сравнения величины модуля упругости при 50°С с величиной, предсказываемой модифицированным уравнением Кернера.

На рис. 8.8 представлены результаты, полученные для простой дисперсии шитых частиц полиметилметакрилата в нешитой полибутил-акрилатной матрице. Эти данные свидетельствуют о почти полном отсутствии максимума тангенса потерь, соответствующего стеклообразному полимеру. Этот факт, однако, нельзя рассматривать как свидетельство отсутствия фазового разделения, поскольку основанные на

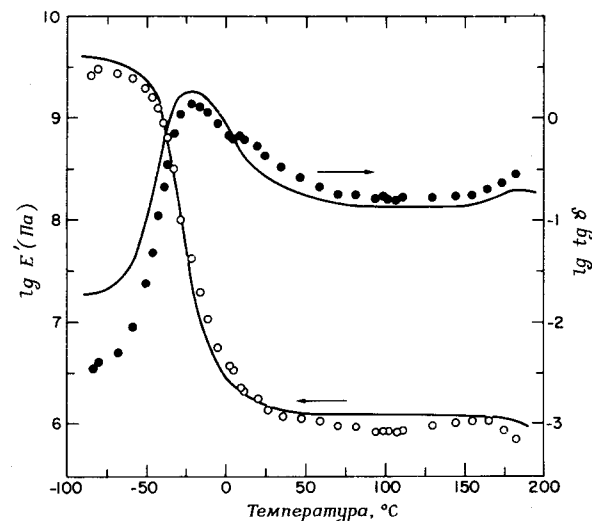


Рис. 8.8. Зависимость $\lg E'$ и тангенса потерь от температуры при частоте 110 Гц для смеси 25 вес. % полиметилметакрилата в полибутилакрилате [28].

Сплошные линии соответствуют расчетам по модифицированному уравнению Кернера для простой дисперсии с каучукоподобной непрерывной фазой.

модифицированном уравнении Кернера расчеты показывают, что максимум на тангенсе потерь должен быть очень слабым и сильно смещен в области высоких температур. Модуль упругости в пределах ошибок измерений находится внутри границ Хашина—Штрикмана (на рисунке не показаны). Как данные для модуля упругости, так и данные для тангенса потерь могут быть достаточно хорошо описаны модифицированным уравнением Кернера в предположении простой морфологии дисперсий.

На рис. 8.9 приведены данные для смесей того же состава, что и смеси, показанные на рис. 8.6 и 8.7, однако в этом случае смеси получены двухстадийной эмульсионной полимеризацией. На зависимости для модуля упругости наблюдается широкий переход, причем изменения модуля хорошо согласуются с границами Хашина—Штрикмана. Значения тангенса потерь существенно превышают значения тангенса потерь обоих компонентов в температурном интервале, простирающемся более чем на половину области между температурами главных релаксационных переходов, т.е. $[\lg \delta_G(T_x)]_{\text{см}} \neq (\lg \delta_G)_x$. Таким образом, вязкоупругий отклик этой системы не удастся смоделировать уравнениями (7) или (20), примененными к простой, сложной или статистической дисперсии (предполагая, как и ранее, что μ'_1 , μ'_2 и μ'_m приблизительно равны

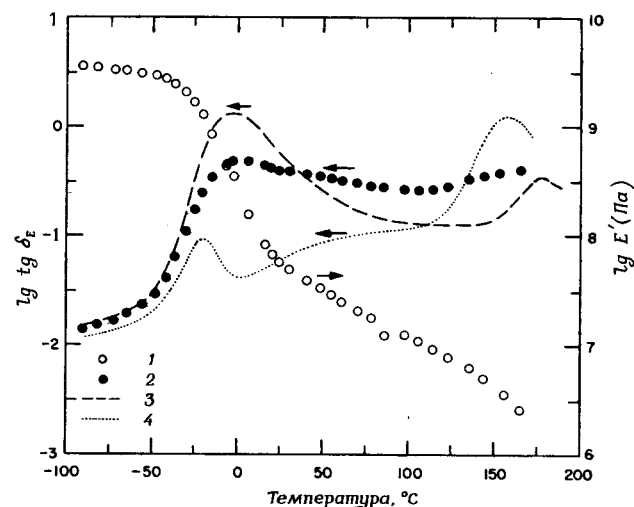


Рис. 8.9. Зависимость $\lg E'$ (1) и тангенса потерь (2) от температуры при частоте 110 Гц для смеси полиметилметакрилата и полибутилакрилата с равным весовым содержанием компонентов [28].

Кривые 3 и 4 соответствуют расчетам по модифицированному уравнению Кернера для простой дисперсии (кривая 3 — каучукоподобная фаза образует матрицу, кривая 4 — стеклообразный полимер образует матрицу).

нулю). Аналогичное вязкоупругое поведение, характеризующееся высоким значением затухания в широком температурном интервале, наблюдалось и для так называемых взаимопроникающих сеток, свойства которых рассматриваются в гл. 11 тома 2 этой монографии и потому здесь обсуждаться не будут.

Экспериментальные данные, полученные для смесей, находящихся в неравновесном состоянии, позволяют предположить, что широкая область затухания является результатом неполного фазового разделения, которая расширяется также вследствие присутствия статистически расположенных и многократно разветвляющихся структур. Бауэр и др. [92] установили наличие широкого перехода в неотожженных смесях полистилакрилата и полиметилметакрилата. После отжига этой системы наблюдалась типичная кривая с двумя переходами, характерная для двухфазной системы стеклообразная матрица — каучукоподобные включения. Аналогичные результаты, которые показаны на рис. 8.10, получили Мията и Хата [24] на сублимационно высушенных образцах смеси поливинилацетат—полиметилметакрилат. Краус и Роллман [21] обнаружили широкий переход в смеси из пяти бутадиен-стирольных сополимеров, в которых содержание стирола изменялось от 10 до 50%. При полной совместимости наблюдается один релаксационный переход при

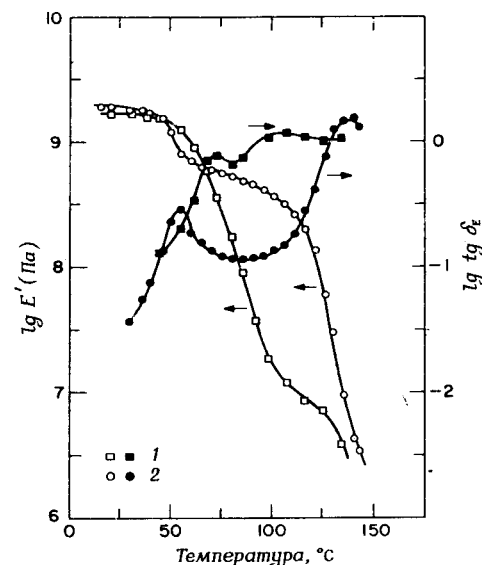


Рис. 8.10. Зависимость $\lg E'$ и тангенса потерь от температуры при частоте 25 Гц для полученной сублимационной сушкой смеси поливинилацетата и полиметилметакрилата с равным весовым содержанием компонентов. Измерения проводили на неотожженных образцах в режиме непрерывного нагревания (1) от комнатной температуры до 160°C и последующего непрерывного охлаждения (2) до комнатной температуры [24].

температуре, находящейся между температурами главных релаксационных переходов компонентов [6, 24, 93], что аналогично поведению гомогенных однородных статистических сополимеров [6, 21]. При более полном фазовом разделении следует ожидать появления дискретных областей переходов. Результаты Коллинского и Маркета [93] для многокомпонентных акриловых смесей позволяют, например, предположить, что в них происходит образование систем типа матрица—включения, причем каждая из фаз является смесью нескольких компонентов. Состав фаз можно оценить на основании положения максимума тангенса потерь на температурной шкале.

Как отмечалось выше, для предсказания отклика частично совместимых смесей Мията и Хата [24], Краус и Роллман [25] и Такаянаги [26] предложили эквивалентные механические модели, в которых отражены свойства сополимеров промежуточного состава. Широкую область перехода удастся получить лишь при введении значительного количества сополимера при значительной вариации его состава [8, 26]. Неизученным подходом к анализу данного перехода является использо-

вание многокомпонентной формы уравнения (20)

$$\sum_{i=1}^n (K_i - K_{cm}) \phi_i / (\beta_{cm} K_i + K_{cm}) = 0, \quad (28a)$$

$$\sum_{i=1}^n (G_i - G_{cm}) \phi_i / (\alpha_{cm} G_i + G_{cm}) = 0. \quad (28b)$$

Суммирование проводится по всем n компонентам смеси. Применение уравнения (28) к серии сополимеров с закономерно изменяющимся составом позволило предсказать на зависимости модуля от температуры широкий постепенный переход [94]. Аналогичный подход с использованием уравнений (10) и (11) был применен Мията и Хата [24]. Анализ, основанный на многокомпонентной форме уравнения (7), указывает на некоторое расширение переходов, но основные изменения модуля происходят в области предполагаемого перехода матрицы системы [94].

Как экспериментально, так и теоретически механический отклик часто оказывается в значительной мере нечувствительным к наличию в системе сополимеров промежуточного состава. Матонис [95] проанализировал влияние «промежуточной фазы» с промежуточными свойствами на распределение напряжений вокруг изолированного включения и установил, что эта фаза не оказывает существенного влияния на форму полей напряжения и на величину модуля сдвига. Расчеты с двухстадийным использованием уравнения Кернера показывают, что наличие между матрицей и включениями межфазного слоя в виде сополимера промежуточного состава оказывает небольшое влияние на предполагаемый отклик системы [94]. Результаты Крауса и Роллмана [25] по влиянию межфазных слоев промежуточного состава на отклик тройных стирол-бутадиен-стирольных сополимеров показывают, что только в том случае, если межфазный слой составляет по меньшей мере 0,7 об. доли, происходит существенное изменение положения переходов на температурной шкале.

Промежуточные переходы и новые релаксационные процессы нескольких типов были обнаружены в гетерогенных трехблочных сополимерах, а также в смесях трехблочных сополимеров с гомополимерами, со статистическими сополимерами и с двухблочными сополимерами. Моделирование отклика в трехблочных системах, особенно таких, в которых непрерывной служит каучукоподобная фаза, осложнено тем, что диспергированные стеклообразные области являются не только дискретными частицами наполнителя, но и сшивками. В связи с этим для интерпретации механического отклика необходимо рассматривать и анализировать как фазовую структуру и межфазные явления, так и параметры сетки и дефекты сетки. Чогл с сотр. [96, 97] наблюдал промежуточные пики потерь для трехблочного сополимера полистирол—по-

либутадиен—полистирол (СБС) и объяснил их проскальзыванием попавших в ловушки зацеплений и межфазными эффектами. Краус и Роллман [25] не обнаружили промежуточных пиков потерь, относящихся к межфазным слоям, а Шен с сотр. [98] не обнаружил таких пиков, относящихся к совместимым областям, в смесях гомополимеров с блок-сополимерами. Козн и Чогл [97] указали, что положение и интенсивность вторичных релаксационных максимумов на изохронных кривых может зависеть от используемой при измерениях частоты. При смешении полибутадиена низкого молекулярного веса с СБС-сополимером появляются дополнительные потери, обусловленные проскальзыванием зацеплений [98, 99]. Добавка же полибутадиена высокого молекулярного веса приводит к выделению его в отдельную фазу; в этом случае появляются новые пики потерь, которые относятся к кристаллизации и плавлению полибутадиена [98]. Добавка полистирола к СБС-сополимеру не вызывает новых промежуточных переходов [100]. Добавки этилен-винилацетатного сополимера (ЭВА) к СБС-сополимеру

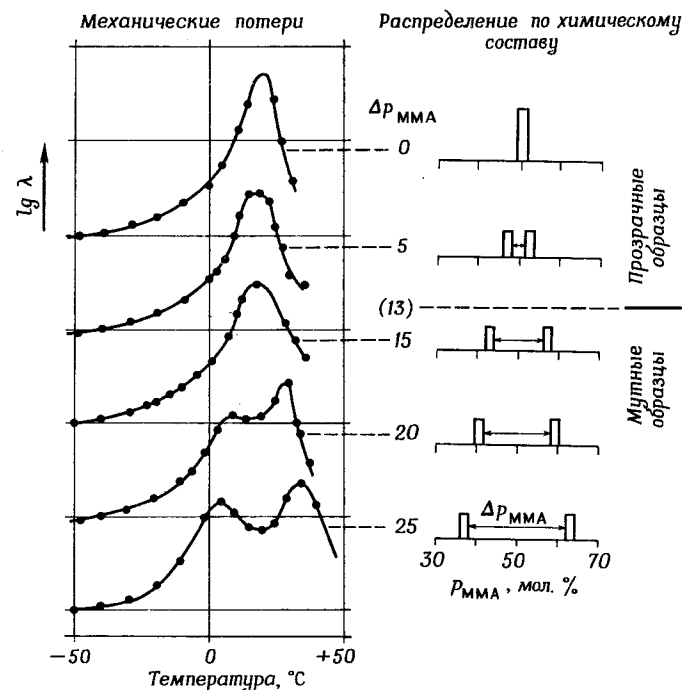


Рис. 8.11. Зависимость механических потерь от температуры для бинарных смесей сополимеров метилметакрилата и бутилакрилата [93]. Каждый сополимер химически однороден, смеси постоянного состава.

приводят к появлению сильно зависящего от состава пика потерь, что было объяснено существованием дискретных областей ЭВА в СБС-матрице [101]; эффектов межфазного совмещения обнаружено не было. Добавка двухблочного стирол-бутадиенового сополимера (СБ) к СБС-сополимеру обуславливает возникновение дополнительных потерь, которые были отнесены на счет одновременного существования нескольких механизмов проскальзывания зацеплений. Смеси СБ—СБС рассматривались с позиции модельных сеток с контролируемыми дефектами [102—104]. Смещение гомополимеров с блок-сополимерами детально обсуждается в гл. 18 тома 2. Примеры использования добавок, способствующих межфазной совместимости, рассмотрены в гл. 12 тома 2.

Приведенные выше данные относились к смесям полимеров с сильно отличающимися по температуре переходами. Лок и Пол [85] предположили, что для смесей полимеров с близкими температурами переходов пики потерь могут сливаться и смещаться по отношению к пикам индивидуальных компонентов. Краус и Роллман [21] установили, что для появления двух разделяющихся максимумов потерь в смесях сополимеров бутадиена со стиролом необходимо различие в составах по крайней мере в 20%. Аналогичные результаты были получены Коллинским и Маркетом [93] для сополимеров бутилакрилат—метилметакрилат (рис. 8.11). Хотя появление двух максимумов потерь примерно согласуется с результатами наблюдения мутности для смесей этих сополимеров, отсутствие двух разделенных максимумов потерь осложняет анализ фазового разделения при близких температурах переходов компонентов смеси.

В. ПРИНЦИП ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННОЙ СУПЕРПОЗИЦИИ

В предыдущих разделах была рассмотрена зависимость модуля от состава при постоянных времени и температуре, а также вязкоупругий отклик системы на изменение температуры в изохронных условиях. В этом разделе обсуждается влияние времени воздействия на механический отклик и взаимосвязь температурной и временной зависимости. После краткого изложения известных условий суперпозиции для терморелогически простых материалов рассмотрено применение принципа температурно-временной суперпозиции для смесей и для их компонентов. Достоинства и ограничения принципа температурно-временной суперпозиции детально рассмотрены Ферри [3]. Анализ применения этого принципа к блок-сополимерам и смесям выполнен Чоглом с сотр. [13, 96, 97, 102—105].

Зависимость какого-либо модуля M или другой механической характеристики от времени и температуры обычно выражается в виде зависимости модуля от времени (как правило, $\lg t$ или $\lg \omega$ при постоянной

температуре либо в виде зависимости модуля от температуры при постоянном времени t (или ω). Для представления усложненных соотношений между температурой и временем для блок-сополимеров Козн и Чогл [97] использовали третий метод—построение диаграмм постоянного отклика от времени и температуры (контурные карты). Такие диаграммы были использованы, например, Дойтчем и др. [106] для представления отклика полиметилметакрилата. Лэндел и Федорс [107] рассмотрели вопрос о представлении модулей, соответствующих малым деформациям терморелогически простых материалов, при помощи трехмерных диаграмм.

А. Терморелогически простые материалы

Для терморелогически простого материала температурная и временная зависимости разделены и поверхность отклика как функция $\lg t$ и T может быть полностью определена одним-единственным изотермическим сечением и одним постоянным контуром отклика. Такая поверхность отклика, построенная в предположении терморелогически простого материала, показана на рис. 8.12. Все контуры отклика имеют одинаковую форму и смещены относительно друг друга простым сдви-

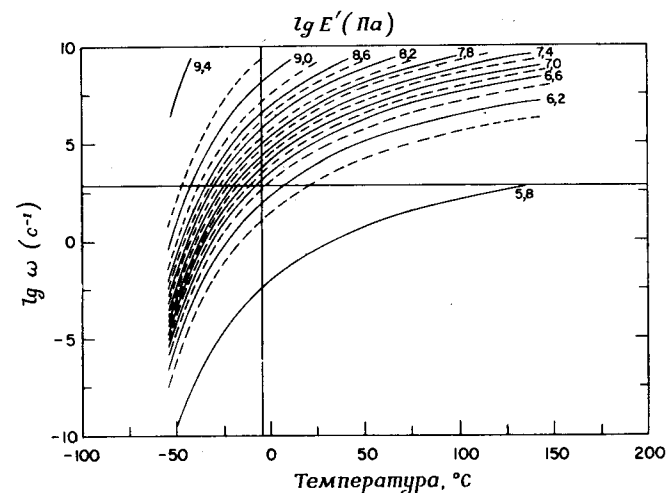


Рис. 8.12. Зависимость $\lg E'$ (цифры указаны у кривых) от частоты и температуры для полибутилакрилата. Предполагается, что этот материал—терморелогически простой. При расчетах использована «универсальная» форма уравнения Вильямса—Лэндела—Ферри [3] со значением $T_{\text{ст}} = -4^\circ\text{C}$ и данные изохронных динамических измерений при частоте 110 Гц. Контуры отклика и изотермические сечения имеют постоянную форму.

гом вдоль ординаты, что является следствием термореологической простоты материала. В термореологически простых материалах все релаксационные процессы имеют одинаковую температурную зависимость и поэтому отношение времени релаксации τ_i при температуре T к соответствующему времени релаксации при сравнительной температуре T (температура приведения) постоянно для всех времен релаксации

$$\tau_i(T)/\tau_i(T_r) = a_T. \quad (29)$$

Для выбранной температуры приведения зависимость $M = M(t, T)$ может быть представлена как функция одного лишь параметра q , равного t/a_T , т.е. $M = M(q)$. (Предполагается, что любые мультипликативные сдвиги, возможные для M , осуществляются раздельно.) Используя обычные правила нахождения частных производных, получаем

$$(\partial \ln M / \partial \ln t)_T = (\partial \ln M / \partial \ln q)_{T_r}, \quad (30a)$$

$$(\partial \ln M / \partial T)_t = -(\partial \ln M / \partial \ln q)_{T_r} (\partial \ln a_T / \partial T)_t, \quad (30b)$$

и

$$(\partial \ln t / \partial T)_M = (\partial \ln t / \partial T)_q = (\partial \ln a_T / \partial T)_t. \quad (30в)$$

Из уравнения (30a) видно, что для данной температуры приведения $(\partial \ln M / \partial \ln t)_T$ — функция лишь q ; но поскольку q постоянна вдоль контуров постоянного M , то $(\partial \ln M / \partial \ln t)_T$ также является константой. Это условие позволяет осуществлять суперпозицию кривых изотермического отклика горизонтальным смещением вдоль оси времени. Как следует из уравнения (30b), для изохронных кривых отклика простая суперпозиция смещением вдоль оси температур невозможна, поскольку наклон $(\partial \ln M / \partial T)_t$ — функция не только T , но и M . Уравнение (30в) показывает, что наклон $(\partial \ln t / \partial T)_M$ контуров отклика для термореологически простого материала — функция лишь T , все контуры имеют одинаковую форму и могут быть совмещены перемещением вдоль оси $\ln t$. Форма контура задается функцией температурного сдвига $\ln t = \ln q + \ln a_T$. Контуры отклика многих различных термореологически простых аморфных материалов выше температуры стеклования имеют почти одинаковую форму, поскольку в этой температурной области функция сдвига приближенно зависит лишь от температуры стеклования $T_{ст}$ [3, 107].

Б. Термореологически сложные материалы

Для общего случая, когда $M = M(t, T)$, также можно ввести фактор приведения a , который является функцией времени и температуры: $M = M(t, T) = M(q)$, где $q = t/a$ и $a = a(t, T)$. Для термореологически сложных материалов соотношения, соответствующие уравнениям (30),

имеют вид

$$\left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln t} \right)_T = \left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln q} \right)_{T_r} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln a(t, T)}{\partial \ln t} \right)_T \right], \quad (31a)$$

$$\left(\frac{\partial \ln M}{\partial T} \right)_t = - \left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln q} \right)_{T_r} \left(\frac{\partial \ln a(t, T)}{\partial T} \right)_t, \quad (31б)$$

$$\left(\frac{\partial \ln t}{\partial T} \right)_M = \left(\frac{\partial \ln t}{\partial T} \right)_q = \left(\frac{\partial \ln a(t, T)}{\partial T} \right)_t \left[1 - \left(\frac{\partial \ln a(t, T)}{\partial \ln t} \right)_T \right]. \quad (31в)$$

Согласно уравнению (31a), $(\partial \ln M / \partial \ln t)_T$ — функция времени и приведенного времени. Из уравнения (31б) видно, что так же, как и для термореологически простых материалов, $(\partial \ln M / \partial T)_t$ — функция температуры и приведенного времени, а из уравнения (31в) следует, что $(\partial \ln t / \partial T)_M$ зависит от времени и от температуры. Таким образом, для термореологически сложных материалов простая суперпозиция путем сдвига вдоль одной оси невозможна.

Для смеси полимеров, для которой функцию механического отклика $M_{см}$ можно рассчитать на основании функций механического отклика M_1 и M_2 компонентов смеси, т.е. если $M_{см} = M_{см}(\phi_1, \phi_2, M_1, M_2)$, при использовании правила нахождения частных производных можно показать, что форма контуров одинакового отклика смеси постоянного состава определяется выражением

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln t}{\partial T} \right)_{M_{см}} = & \left(\frac{\partial \ln M_{см}}{\partial \ln M_1} \right)_{M_2} \left(\frac{\partial \ln M_1}{\partial \ln t} \right)_T \left(\frac{\partial \ln t}{\partial T} \right)_{M_1} + \left(\frac{\partial \ln M_{см}}{\partial \ln M_2} \right)_{M_1} \left(\frac{\partial \ln M_2}{\partial \ln t} \right)_T \left(\frac{\partial \ln t}{\partial T} \right)_{M_2} \\ & \left(\frac{\partial \ln M_{см}}{\partial \ln M_1} \right)_{M_2} \left(\frac{\partial \ln M_1}{\partial \ln t} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln M_{см}}{\partial \ln M_2} \right)_{M_1} \left(\frac{\partial \ln M_2}{\partial \ln t} \right)_T. \end{aligned} \quad (32)$$

Таким образом, форма контура смеси зависит от формы контура каждого компонента [эта зависимость выражается через $(\partial \ln t / \partial T)_{M_i}$], она определяется также законом смешения и, следовательно, морфологией [эта зависимость передается производной $(\partial M_{см} / \partial M_i)_{M_j \neq i}$] и зависит от производных функции отклика каждого компонента $(\partial \ln M_i / \partial \ln t)_T$. Уравнение (32) показывает также, что для термореологически сложных материалов контуры отклика для различных функций отклика не обязательно должны иметь одинаковую форму, т.е. факторы приведения для различных функций отклика различны. [В общем случае модули смеси определяются изменением как объема, так и формы компонентов смеси, и потому уравнение (32) не является строго корректным. Однако использование этого уравнения и в строго корректном виде, которого не-

трудно добиться, существенно не изменяет качественных заключений о зависимости факторов приведения смеси от свойств ее компонентов.] Феско и Чогл [105], исходя из простой аддитивной модели податливости, получили для температурной зависимости фактора приведения $(\partial \ln a(t, T)/\partial T)_t$ уравнение, аналогичное выражению (32). Соотношения, подобные (32), можно написать и для $(\partial \ln M_{cm}/\partial \ln t)_T$, и для $(\partial \ln M_{cm}/\partial T)_t$.

Для смеси двух компонентов с полностью разделенными переходами форма контура (или фактора приведения) имеет тенденцию зависеть либо от одного релаксационного перехода, либо от другого [105]. С позиции уравнения (32) это отражает тот факт, что $(\partial \ln M_i/\partial \ln t)_T$ в общем случае величина небольшая, за исключением области перехода. Это означает, что коэффициенты $(\partial \ln t/\partial T)_{M_i}$ в уравнении (32) и коэффициенты факторов приведения компонентов смеси могут быть аппроксимированы ступенчатыми функциями [105]. В областях, где поведение смеси определяется поведением одного из компонентов, может приближенно соблюдаться простая суперпозиция.

Для простой дисперсии, в которой материал 1 является матрицей, при условии $M_2 \ll M_1$ или $M_1 \ll M_2$ имеем

$$M_{cm} \approx f(\phi_2) M_1 \quad (33)$$

$f(\phi_2)$ является функцией только ϕ_2 и не зависит ни от M_1 , ни от M_2], а из уравнения (32) следует

$$(\partial \ln t/\partial T)_{M_{cm}} \approx (\partial \ln t/\partial T)_{M_1}. \quad (34)$$

Для предельных значений отношения модулей форма контура отклика смеси такая же, как и форма контура отклика матрицы.

Для упругих наполнителей $(\partial \ln M_2/\partial \ln t)_T = 0$ и форма контура отклика смеси (фактор приведения) такая же, как и для матрицы. Таким образом, изменение этого контура при введении упругих наполнителей указывает на то, что введение наполнителей привело к изменению релаксационных процессов в матрице.

Иногда для обработки экспериментальных результатов, полученных в изотермических условиях для термореологически сложных смесей полимеров, и для построения обобщенных кривых применяется эмпирическая процедура смещения, несмотря на существование теоретических уравнений типа уравнения (32) (см., например, [108—111]). Обоснованность использования простой суперпозиции часто трудно оценить, поскольку экспериментальные данные обычно охватывают лишь несколько порядков времени и потому изменения формы контура незаметны. Тем не менее простая суперпозиция в таких случаях может приводить к ошибочным результатам. Для термореологически простых материалов форма контура отклика не изменяется и в некоторой области измерений такая процедура построения поверхности отклика позволяет удовлетворительно описать свойства материала, однако вне этой области такое представление иногда бывает ошибочным.

Суперпозицию экспериментальных результатов для смесей можно провести путем сравнения с зависимостями, рассчитанными на основе моделей. Получив поверхность отклика для каждого компонента смеси в предположении, например, что каждый компонент является термореологически простым материалом, и задавшись подходящей моделью, отражающей состав смеси, можно построить предполагаемую поверхность отклика. Чогл с сотрудниками разработал два метода сравнения экспериментальных данных с расчетными. Феско и Чогл [96, 105] определяли факторы приведения (сдвига) последовательным сравнением величины податливости, определенной по свойствам компонентов для времени и температуры каждого измерения, с расчетной обобщенной изотермической кривой. Полученные таким способом факторы приведения были затем использованы для суперпозиции экспериментальных результатов. Тот факт, что использование расчетных факторов приведения не привело к правильной суперпозиции экспериментальных данных в определенном интервале времен (относительных), был объяснен либо проскальзыванием зацеплений, либо процессами, характерными для межфазных слоев. Как и предполагалось, форма обобщенной кривой, т.е. форма кривой в изотермическом сечении поверхности отклика, оказалась зависящей от выбора температуры приведения. Каплан и Чогл [13] проанализировали результаты Каваи и др. [15], совмещая экспериментальные зависимости для смесей с расчетной обобщенной кривой и определяя таким способом фактор приведения по температуре. Как и ожидалось, форма полученных кривых в значительной мере зависит от выбора температуры приведения. В обоих случаях наблюдался довольно резкий переход от поведения, характерного для одного компонента, к поведению, характерному для другого.

На контурах отклика термореологически сложных материалов можно четко выделить области, в которых отсутствует возможность простой суперпозиции, и области, в которых появляются новые релаксационные процессы. Коэн и Чогл [97] проанализировали с этих позиций результаты для блок-сополимеров. Полученная ими контурная карта податливости потерь СБС-блок-сополимера воспроизведена на рис. 8.13. Как полагают Коэн и Чогл [97], исключительная сложность этой контурной карты является в значительной мере результатом вклада зацеплений в механический отклик. Постоянство формы контуров в верхней левой части рисунка свидетельствует о приближенной применимости простой суперпозиции к результатам этой области. Детальная интерпретация основных характеристик этой контурной карты дана Коэном и Чоглом [97]. На рис. 8.14 приведены изохронные сечения поверхности отклика, представленной на рис. 8.13, которые показывают характер изменения отклика при изменении времени воздействия. Из этих кривых также видно, что положение, высота и ширина главного и вторичных релаксационных переходов существенно зависят от шкалы времени. На рис. 8.15 представлены полученные Феско и Чоглом [96] изотермические обобщенные кривые. Эти результаты свидетельствуют о резком из-

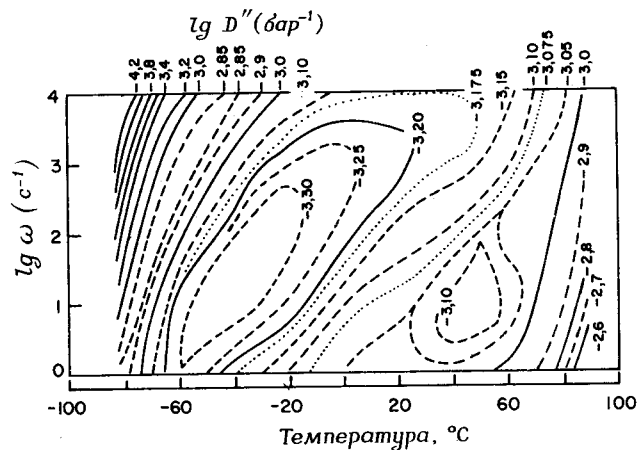


Рис. 8.13. Зависимость динамической податливости потерь при растяжении $\lg D''$ (цифры указаны у кривых) от частоты и температуры для СБС-блок-сополимеров [96, 97].

Сплошные контуры расположены равномерно с интервалом в 0,2 логарифмической единицы; штриховые и пунктирные контуры относятся к области пологого изменения свойств.

менении формы кривых и протяженности участка между переходами с изменением температуры приведения.

При обсуждении вязкоупругости часто используют представления о спектрах времен релаксации и запаздывания; методы их расчета и соотношения между вязкоупругими функциями можно найти в монографиях Гросса [2] и Ферри [3] (см. также гл. 7 и гл. 21, т. 2). В качестве грубого приближения для спектра времен релаксации можно написать

$$H(\tau) = dG(t)/(d \ln t)/t = \tau. \quad (35)$$

Изменения $H(\tau)$ для наполненных систем были приписаны изменениям в релаксационных свойствах, особенно в тех случаях, когда наполнитель является лишь номинально упругим (см., например, Липатов и др. [112])

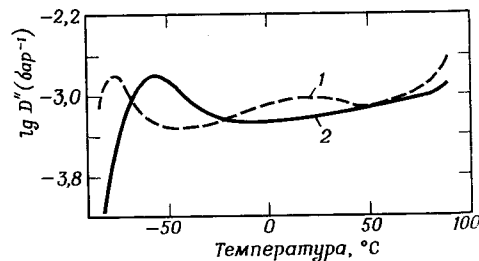


Рис. 8.14. Изохронные сечения поверхностей отклика, приведенных на рис. 8.13, для значений $\lg \omega = 1$ (кривая 1) и $\lg \omega = 3$ (кривая 2) [97].

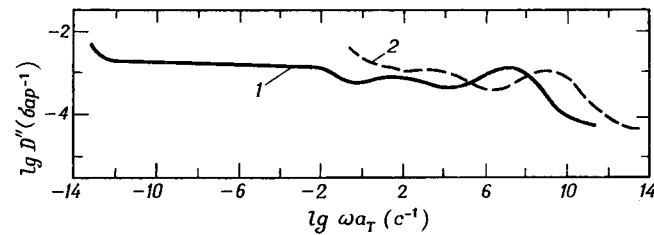


Рис. 8.15. Изотермические обобщенные кривые, построенные по данным рис. 8.12 с учетом межфазных эффектов и зацеплений [96]. Температура приведения равна 25°C (кривая 1) и 85°C (кривая 2).

и цитируемую в этой работе литературу). Если модуль сдвига непрерывной фазы композита обозначить через G_1 и если $G_1/G_2 \ll 1$ или $G_1/G_2 \gg 1$, то тогда из уравнения (33)

$$G_{cm} = f(\phi_2) G_1$$

и

$$H_{cm}(\tau) = f(\phi_2) H_1(\tau).$$

(36)

Таким образом, форма и положение спектра времен релаксации остаются неизменными до тех пор, пока не появятся новые релаксационные процессы. Однако, если модули компонентов сравнимы по величине, зависимость, наблюдаемая для спектра времен релаксации смеси $H_{cm}(\tau)$, от времени может оказаться совершенно иной по сравнению с $H_1(\tau)$, даже если не возникли новые релаксационные процессы. Применение уравнения (35) к уравнению Кернера для G_{cm} в предположении, что компонент 2 является упругим, приводит к следующему соотношению:

$$H_{cm}(\tau) = H_1 \frac{\phi_1 (1 + \alpha_1 \phi_2) G_1^2 + 2\phi_1^2 \alpha_1 G_1 G_2 + (\alpha_1 + \phi_2) \alpha_1 \phi_1 G_2^2}{[(1 + \alpha_1 \phi_2) G_1 + \alpha_1 \phi_1 G_2]^2} \Big|_{t=\tau}, \quad (37)$$

в котором H_1 выражается уравнением (35). Поскольку в коэффициент, стоящий при H_1 в уравнении (37), входит зависящий от времени релаксационный модуль G_1 , то наблюдаемая зависимость H_{cm} от времени будет отличаться от зависимости H_1 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Love A.E., A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, 4th ed., Dover, New York, 1944. [Есть перевод 1-го издания: Ляв А., Математическая теория упругости, М.-Л., ОНТИ, 1936.]

2. Gross B., Mathematical Structure of the Theories of Viscoelasticity, Hermann, Paris, 1953.
3. Ferry J.D., Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd ed., Wiley, New York, 1970. [Есть перевод 1-го издания: Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, М., ИЛ, 1963.]
4. Theocaris P.S., Kolloid Z., **235**, 1182 (1969).
5. Rigby Z., Rheol. Acta, **5**, 28 (1966).
6. Nielsen L.E., Mechanical Properties of Polymers, Van Nostrand-Reinhold, Princeton, New Jersey, 1962.
7. Нильсен Л.Е., Механические свойства полимеров и композитов, М., Химия, 1979.
8. Мэнсон Дж., Сперлинг Л., Полимерные смеси и композиты, М., Химия, 1979.
9. Bever M.B., Shen M., Mater. Sci. Eng., **15**, 145 (1974).
10. Sperling L.H., Fibre Sci. Technol., **7**, 199 (1974); Polym. Prepr., **14**, 431 (1973); Polym. Eng. Sci., **16**, 87 (1976).
11. Takayanagi M., Harima H., Iwata Y., J. Soc. Mater. Sci. Jpn., **12**, 389 (1963); Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **23**, 1 (1963).
12. Dickie R.A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 45 (1973).
13. Kaplan D., Tschoegl N.W., Polym. Eng. Sci., **14**, 43 (1974).
14. Takayanagi M., Uemura S., Minami S., J. Polym. Sci., **C5**, 113 (1964).
15. Horino T., Ogawa Y., Soen T., Kawai H., J. Appl. Polym. Sci., **9**, 2261 (1965).
16. Okamoto T., Takayanagi M., J. Polym. Sci., **C23**, 597 (1968).
17. Takayanagi M., Proc. Int. Cong. Rheol., E.H. Lee, ed., 4th, Part I, Wiley (Interscience), New York, 1965, p. 161.
18. Matsuo M., Kwei T.K., Klemperer D., Frisch H.L., Polym. Eng. Sci., **10**, 327 (1970).
19. Kraus G., Rollman K.W., Gruver J.T., Macromolecules, **3**, 92 (1970).
20. Marcincin K., Romanov A., Pollak V., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 2239 (1972).
21. Kraus G., Rollman K.W., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. Platzer, ed., Adv. Chem. Ser., No 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971, p. 189.
22. Fujino K., Ogawa Y., Kawai H., J. Appl. Polym. Sci., **8**, 2147 (1964).
23. Charrier J.-M., Polym. Eng. Sci., **15**, 731 (1975).
24. Miyata S., Hata T., Proc. Int. Cong. Rheol., S. Onogi, ed., 5th, Vol. 3, Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1970, p. 71.
25. Kraus G., Rollman K.W., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14**, 1133 (1976).
26. Takayanagi M., Private Communication (1972) cited in Bever and Shen [9].
27. Sperling L.H., Taylor D.W., Kirkpatrick M.L., George H.F., Bardman D.R., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 73 (1970).
28. Dickie R.A., Cheung M.-F., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 79 (1973).
29. Bruggeman D.A.G., Ann. Phys., **29**, 160 (1973).
30. Hartree D., Rept. Progr. Phys., **11**, 113 (1974); Moore W.J., Physical Chemistry, 4th ed., Longmans Green, London, 1963, p. 509.
31. Kerner E.H., Proc. Phys. Soc., **69B**, 808 (1956).
32. Ashton J.E., Halpin J.C., Petri P.H., Primer on Composite Materials: Analysis, Chapter 5, Technomic Publ., Stamford, Connecticut, 1969.
33. Tsai S.W., Formulas for the Elastic Properties of Fiber-Reinforced Composites, AD834851, Nat. Tech. Informat. Serv., Springfield, Virginia, 1968.
34. Halpin J., Kardos J.L., Polym. Eng. Sci., **16**, 344 (1976).
35. Uemura S., Takayanagi M., J. Appl. Polym. Sci., **10**, 113 (1966).
36. Okano K., Repl. Progr. Polym. Jpn., **3**, 69 (1960).
37. Hashin Z., J. Appl. Mech., **29**, 143 (1962).
38. Kalfoglou N.K., Williams H.L., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1377 (1973).

39. Hashin Z., Shtrikman S., J. Mech. Phys. Solids, **11**, 127 (1963).
40. Nielsen L.E., J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., **12**, 249 (1969).
41. Nielsen L.E., J. Appl. Phys., **41**, 4626 (1970).
42. Lewis T.B., Nielsen L.E., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 1449 (1970).
43. Dickie R.A., Cheung M.-F., Newman S., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 65 (1973).
44. Dickie R.A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 2509 (1973).
45. Dickie R.A., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14**, 2073 (1976).
46. Dickie R.A., in: "Polymer Engineering Composites", M.O.W. Richardson, ed., Appl. Sci. Publ., London, 1977, p. 155.
47. Ziegel K.D., Romanov A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1133 (1973).
48. Ziegel K.D., Romanov A., J. Appl. Polym. Sci., **17**, 1119 (1973).
49. van der Poel C., Rheol. Acta, **1**, 198 (1958).
50. Fröhlich H., Sack R., Proc. Roy. Soc., **A185**, 415 (1946).
51. Schwarzl F.R., Bree H.W., Nederveen O.G., Schwiippert G.A., Struik L.C.E., van der Wal C., Rheol. Acta, **5**, 270 (1966), reprinted in Rubber Chem. Technol., **42**, 557 (1969).
52. Schwarzl F.R., Bree H.W., Nederveen C.J., Proc. Inter. Congr. Rheol. E.H. Lee, ed., 4th, Part 3, Wiley (Interscience), New York, 1965, p. 241.
53. Schwarzl F.R., Bree H.W., Nederveen C.J., Struik L.C.E., van der Wal C., in: "Mechanics and Chemistry of Solid Propellants", A.C. Eringen, H. Leibowitz, S.L. Koh, J.M. Crowley, eds., Pergamon Oxford, 1967, p. 503; see also TNO—Nieuws, **21**, 74 (1966).
54. Bodner S.R., Lifshitz J.M., in: "Mechanics and Chemistry of Solid Propellants", A.C. Eringen, H. Leibowitz, S.L. Koh, Crowley J.M., eds., Pergamon, Oxford, 1967, p. 663.
55. Smith J.C., Polym. Eng. Sci., **16**, 394 (1976).
56. Hashin Z., in: "Mechanics and Chemistry of Solid Propellants", A.C. Eringen, H. Leibowitz, S.L. Koh, J.M. Crowley, eds., Pergamon, Oxford, 1967, p. 201.
57. Smith J.C., J. Res. Nat. Bur. Std. U.S., **78A**, 355 (1974).
58. Smith J.C., J. Res. Nat. Bur. Std. U.S., **79A**, 419 (1975).
59. Schwarzl F.R., Bree H.W., Schwiippert G.A., Struik L.C.E., van der Wal C.W., Proc. Int. Congr. Rheol., S. Onogi, ed., 5th, Vol. 3, Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1970, p. 3.
60. Struik L.C.E., Bree H.W., Schwarzl F.R., Mechanical Properties of Filled Elastomers, VII. The Shear Modulus of Rubbers Containing Fillers with a Bimodal Size Distribution, AD662897, Nat. Tech. Informat. Serv., Springfield, Virginia, 1967.
61. Hill R., J. Mech. Phys. Solids, **13**, 213 (1965).
62. Budiansky S., J. Mech. Phys. Solids, **13**, 223 (1965).
63. Budiansky B., J. Composite Mater., **4**, 286 (1970).
64. Faucher J., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **12**, 2153 (1974).
65. Hendus H., Illers K., Ropte E., Kolloid Z., **216**, 110 (1967).
66. Molau G.E., in: "Block Polymers", S.L. Aggarwal, ed., Plenum, New York, 1970, p. 79.
67. Keller A., Pedemonte E., Willmouth F.M., Nature (London), **225**, 538 (1970).
68. Dlugosz J., Keller A., Pedemonte E., Kolloid Z., **242**, 1125 (1970).
69. Arridge R.G.C., Folkes M.J., J. Phys. D. Appl. Phys., **5**, 344 (1972).
70. Garg S.K., Svalbonas V., Gurtman G.A., Analysis of Structural Composite Materials, Dekker, New York, 1973.
71. Paul B., Trans. AIME, **218**, 36 (1960).
72. Hashin Z., Shtrikman S., J. Franklin Inst., **271**, 336 (1961).
73. Hashin Z., Shtrikman S., J. Mech. Phys. Solids, **10**, 335 (1962).

74. Hill R., J. Mech. Phys. Solids, **11**, 357 (1963).
75. Bohn L., Angew. Makromol. Chem., **29—30**, 25 (1973).
76. Bohn L., in: "Copolymers, Polyblends, and Composites", N. Platzter, ed., Adv. Chem. Ser., No 142, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1974, p. 66.
77. Hashin Z., Int. J. Solids Structures, **6**, 539 (1970).
78. Christensen R. M., J. Mech. Phys. Solids, **17**, 23 (1969).
79. Schapery R. A., in: "Mechanics of Composite Materials", G. P. Sendeckyi, ed., Academic Press, New York, 1974, p. 85.
80. Hashin Z., Int. J. Solids Structures, **6**, 539 (1970).
81. Sharma M. G., Lawrence W. F. St., Proc. Int. Congr. Rheol., S. Onogi, ed., 5th, Vol. 3, Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1970, p. 47.
82. Rostoe R., J. Mech. Phys. Solids, **17**, 17 (1969).
83. Hashin Z., in: "Second Order Effects in Elasticity, Plasticity, and Fluid Dynamics", M. Reiner, D. Abir, eds., Macmillan, New York, 1964, p. 434.
84. Bucknall C. B., Hall M. M., J. Mater. Sci., **6**, 95 (1971).
85. Locke C. E., Paul D. R., Polym. Eng. Sci., **13**, 308 (1973).
86. Keskkula H., J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp., **15**, 51 (1970).
87. Keskkula H., Turley S. G., Boyer R. F., J. Appl. Polym. Sci., **15**, 351 (1971).
88. Cigna G., J. Appl. Polym. Sci., **14**, 11781 (1970).
89. Baer M., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 1109 (1972).
90. Ricco T., Pavan A., Danusso F., Polymer, **16**, 685 (1975).
91. Matonis V. A., Small N. C., Polym. Eng. Sci., **9**, 90 (1969).
92. Bauer P., Hennig J., Schreyer G., Angew. Makromol. Chem., **11**, 145 (1970).
93. Kollinsky F., Markert G., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. Platzter, ed., Adv. Chem. Ser., No 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971, p. 175.
94. Dickie R. A., unpublished calculations.
95. Matonis V. A., Polym. Eng. Sci., **9**, 100 (1969).
96. Fesko D. G., Tschoegl N. W., Int. J. Polym. Mater., **3**, 51 (1974).
97. Cohen R. E., Tschoegl N. W., Trans. Soc. Rheol., **20**, 153 (1976).
98. Toy L., Niinomi M., Shen M., J. Macromol. Sci.-Phys., **B11**, 281 (1975).
99. Choi G., Kaya A., Shen M., Polym. Eng. Sci., **13**, 231 (1973).
100. Childers C. W., Kraus G., Gruver J. T., Clark E., in: "Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers", G. Molau, ed., Plenum, New York, 1971, p. 193.
101. Mehra U., Toy L., Biliyar K., Shen M., in: "Copolymers, Polyblends, and Composites", Platzter N., ed., Adv. Chem. Ser., No. 142, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971, p. 399.
102. Cohen R. E., Tschoegl N. W., Int. J. Polym. Mater., **2**, 49 (1972).
103. Cohen R. E., Tschoegl N. W., Int. J. Polym. Mater., **2**, 205 (1973).
104. Cohen R. E., Tschoegl N. W., Int. J. Polym. Mater., **3**, 3 (1974).
105. Fesko D. G., Tschoegl N. W., J. Polym. Sci., C, No. 35, 41 (1971).
106. Deutsch K., Hoff E. A. W., Reddish W., J. Polym. Sci., **13**, 565 (1954).
107. Лэндел Р. Ф., Федорс Р. Ф., в кн.: «Разрушение твердых полимеров», М., Химия, 1971.
108. Smith T. L., Dickie R. A., J. Polym. Sci., C, No. 26, 163 (1963).
109. Shen M., Kaelble D. H., Polym. Lett., **8**, 149 (1970).
110. Lim C. K., Cohen R. E., Tschoegl N. W., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. Platzter, ed., Adv. Chem. Ser., No. 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1971, p. 397.
111. Bares J., Pegoraro M., J. Polym. Sci., A-29, 1287 (1971).
112. Lipatov Yu. S., Babich V. F., Rosovizky V. F., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 1787 (1976).

ГЛАВА 9

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Р. Стейн

R. S. Stein, Polymer Research Institute
and Department of Chemistry University
of Massachusetts, Amherst, Massachusetts

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение оптических свойств полимерных смесей представляет интерес по двум причинам. Прежде всего потому, что смеси состоят из двух или более компонентов и, следовательно, рассеивают свет. Это может приводить к мутности полимерных смесей, ухудшая их оптические свойства и ограничивая тем самым их промышленное применение, в частности для изготовления контейнеров и пленок. Изучение рассеяния света в этом аспекте является важной задачей. Кроме этого, исследование рассеяния света и таких оптических свойств, как двойное лучепреломление и дихроизм, позволяет получить информацию о структуре смесей, необходимую для понимания особенностей их механических, электрических, тепловых и других физических свойств.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ПОЛИМЕРАМИ

A. Общие положения

Видимый свет и рентгеновское излучение представляют собой электромагнитные волны, в которых электрическое и магнитное поля перпендикулярны друг другу. Они также перпендикулярны направлению распространения волны и периодически изменяются в направлении распространения и в каждой точке во времени (рис. 9.1). За направление поляризации принимают направление вектора напряженности электрического поля, который при плоскополяризованном свете находится в некоторой плоскости. В луче неполяризованного света положение пло-

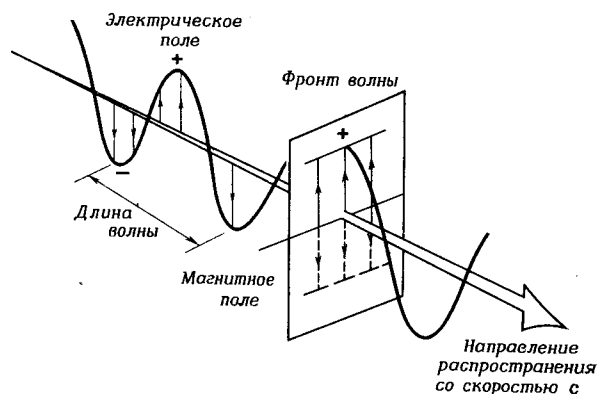


Рис. 9.1. Электрическое и магнитные поля в плоскополяризованном свете [1а].

скости поляризации относительно направления его падения непрерывно меняется. Поляризованное излучение может быть получено из неполяризованного путем пропускания последнего через дихроическую пластинку или при отражении его от поверхности тела под некоторым углом (угол Брюстера). При изучении взаимодействия электромагнитной волны с веществом обычно вполне достаточно рассматривать взаимодействие вещества с электрическим полем.

Б. Поляризация

Электрическое поле волны света воздействует на электроны вещества, вызывая смещение их из равновесных положений и индуцируя дипольный момент \mathbf{M} . При средних электрических полях дипольный момент является линейной функцией напряженности электрического поля \mathbf{E}

$$\mathbf{M} = |\alpha| \mathbf{E}. \quad (1)$$

Направление дипольного момента не обязательно совпадает с направлением вектора напряженности поля, и поэтому коэффициент пропорциональности — поляризуемость $|\alpha|$ — является в общем случае тензором. Для изотропных тел поляризуемость — величина скалярная. Она зависит от природы и количества вещества. В первом приближении поляризуемость атома равна кубу атомного радиуса. Следовательно, атомы большего размера более поляризуемы. Поляризуемость двухатомной молекулы обладает анизотропией, и обычно главная компонента поляризуемости b_1 , расположенная вдоль оси молекулы, больше перпендикулярной ей компоненты. Значения этих компонент могут быть

определены из данных по поляризации рассеянного света и по эффекту Керра в газах.

В первом приближении скалярная поляризуемость системы атомов может быть принята равной сумме поляризуемостей этих атомов. На самом деле это не совсем верно, поскольку электрическое поле каждого диполя воздействует на другие диполи. Именно существованием этих внутренних полей обусловлена в большинстве случаев анизотропия молекул [16]. Главная поляризуемость молекулы может быть с хорошим приближением представлена как сумма поляризуемостей валентных связей между атомами молекулы [2]

$$\alpha_i = \sum_j [(b_1 - b_2)_j \cos^2 \theta_j + (b_2)_j], \quad (2)$$

где $(b_1)_i$ и $(b_2)_i$ — главные поляризуемости i -й связи вдоль и поперек ее оси, а θ_i — угол между осью i -й связи и главной осью молекулы. В табл. 9.1 приведены типичные значения главных поляризуемостей свя-

Таблица 9.1

Главные поляризуемости некоторых химических связей [2]

Связь	$b_1, \text{\AA}^3$	$b_2, \text{\AA}^3$	Связь	$b_1, \text{\AA}^3$	$b_2, \text{\AA}^3$
C—C	18,8	0,2	C—C (аром.)	22,5	4,5
C=C	28,6	10,6	C—N	15,9	8,9
C—N	7,9	5,8	C ₆ H ₅	123,0	63,8
C—Cl	36,7	20,8			

зей, определенных для молекул низкомолекулярных соединений в газообразном состоянии. Отклонения от такой аддитивной схемы, обусловленные влиянием внутренних электрических полей, проанализированы в ряде работ [3, 4].

В. Преломление света

Макроскопическим свойством вещества, связанным с поляризуемостью его молекул, является преломление света. Электромагнитные волны распространяются в вакууме со скоростью $c = 3,0 \cdot 10^{10}$ см/с. В вещественной среде скорость их распространения уменьшается до величины $v = c/n$, где n — показатель преломления. Это приводит к тому, что луч света, падающий под углом к поверхности границы между двумя фазами, отклоняется от первоначального направления в соответствии с законом Снелла.

Связь показателя преломления с поляризуемостью передается уравнением Лоренца—Лорентца

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = 4/3 \pi N \alpha, \quad (3)$$

где N — число молекул в 1 см^3 вещества с поляризуемостью α . Для анизотропной среды разность между показателями преломления в двух главных направлениях, величину двойного лучепреломления Δ , можно приближенно связать с разностью поляризуемостей, дифференцируя уравнение (3). В случае полной ориентации молекул

$$\Delta = n_1 - n_2 = 2/9 \pi [(n^2 + 1)^2/n] N (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (4)$$

где n — средний показатель преломления $[(n_1 + n_2 + n_3)/3]$. Таким образом, величина двойного лучепреломления представляет собой меру молекулярной ориентации, и в соответствии с уравнениями (2) и (4) имеем [5]

$$\Delta = (2\pi/9) [(n^2 + 2)^2/n] \sum_i [(\alpha_1 - \alpha_2)_i f_i], \quad (5)$$

где f_i — функция ориентации Германа [6], определяемая как

$$f_i = [3 \overline{\cos^2 \theta_i} - 1]/2. \quad (6)$$

Г. Поглощение излучения

Молекулы поглощают излучение, переходя в возбужденное состояние с более высоким электронным и молекулярным энергетическим уровнем. Это происходит в результате поглощения фотона с частотой ν , определяемой соотношением

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (7)$$

где h — постоянная Планка, а E_1 и E_2 — более низкий и более высокий энергетические уровни. С точки зрения классических представлений поглощение фотона может происходить, когда частота излучения равна резонансной частоте движения электрона или молекулы. С электронными переходами связано поглощение рентгеновского излучения (переходы внутренних электронов), ультрафиолетового и видимого света, а переход на различные колебательные и вращательные энергетические уровни молекулы приводит к поглощению в далекой или близкой инфракрасной области излучения. Поглощение можно характеризовать моментом перехода — вектором в направлении поляризации поглощаемого излучения. Направление момента перехода зависит от симметрии электронного или молекулярного вида движения, с которым связано поглощение излучения. Например, в случае колебательных видов движения атомов в двухатомной молекуле, момент перехода расположен

вдоль молекулярной оси. Многоатомные молекулы могут поглощать излучение при нескольких частотах, каждая из которых соответствует переходу в определенной части молекулы и каждой из которых отвечает свой характеристический момент перехода.

Коэффициент поглощения ε определяют следующим образом:

$$\varepsilon = (1/l) \ln(I_0/I_t), \quad (8)$$

где l — толщина вещества, через которое проходит излучение, а I_t и I_0 — интенсивности падающего и прошедшего излучения. Он может быть связан с поглощением a_i вдоль соответствующего момента перехода следующим образом:

$$\varepsilon_i = a_i \overline{\cos^2 \theta_i}, \quad (9)$$

где θ_i — угол между осью момента перехода и направлением поляризации излучения.

В ориентированных материалах коэффициент поглощения зависит от направления поляризации излучения. При двух главных направлениях поглощения дихроизм определяют как

$$D = \varepsilon_1/\varepsilon_2. \quad (10)$$

Дихроизм связан с функцией ориентации направления момента перехода соотношением [7]

$$(D - 1)/(D + 2) = f_M. \quad (11)$$

Дихроизм зависит от частоты поглощаемого излучения и характеризует ориентацию определенной части молекулы.

Д. Поляризация в спектрах комбинационного рассеяния и флуоресценция

Поглощенное излучение может вновь излучаться веществом в виде вторичного излучения с другой частотой и с большей или меньшей энергией в зависимости от изменения энергетического уровня электронов и молекулы. Изменение энергии равно

$$h(\nu_{\text{погл}} - \nu_{\text{исп}}) = \Delta E, \quad (12)$$

где $\nu_{\text{погл}}$ и $\nu_{\text{исп}}$ — частоты поглощаемого и испускаемого излучения. Если поглощаемое излучение поляризовано в направлении единичного вектора \mathbf{P} , то испускаемое излучение после прохождения через анализатор, пропускающий излучение, поляризовано вдоль единичного вектора \mathbf{A} и имеет интенсивность

$$I = K (\mathbf{M}_{\text{погл}} \cdot \mathbf{P})^2 (\mathbf{M}_{\text{исп}} \cdot \mathbf{A})^2, \quad (13)$$

где $\mathbf{M}_{\text{полг}}$ и $\mathbf{M}_{\text{исп}}$ — единичные векторы, расположенные вдоль направлений моментов перехода при поглощении и испускании излучения. Если эти векторы параллельны, а также параллельны векторы \mathbf{P} и \mathbf{A} , уравнение (13) принимает вид

$$I_{\parallel} = K \cos^4 \theta_M, \quad (14)$$

где θ_M — угол между общим направлением моментов перехода и направлением поляризации. Таким образом, характер поляризации испускаемого излучения позволяет судить о различных усредненных параметрах, характеризующих распределение ориентации.

Флюоресценция связана с переходами электронов на различные энергетические уровни, а спектры комбинационного рассеяния отражают переходы молекулы на различные колебательные и вращательные энергетические уровни. Поэтому смещение линии в спектре комбинационного рассеяния относительно частоты возбуждающего излучения соответствует частоте молекулярных переходов. Подробное рассмотрение связи поляризации линий в спектрах комбинационного рассеяния со структурой молекул и их ориентацией было проведено в работе [9a].

Применение флюоресцентного анализа ограничивается исследованием веществ, молекулы которых содержат флюоресцирующие хромофорные группы. Для изучения полимеров такое направление не является основным, хотя с целью подобных исследований был синтезирован ряд специальных полимеров, имеющих в структуре флюоресцирующие метки, например стильбеновые и антраценовые группы. Существует и иная методика флюоресцентного анализа полимеров, в которой объектами исследования служат полимеры с растворенными в них молекулами красителя, расположение которых позволяет судить о направлении ориентации [8]. Недостатком этой методики является то, что точно не известна ориентация молекул красителя относительно молекул полимера. Хотя спектроскопия комбинационного рассеяния — более сложный метод, он более широко используется для изучения полимеров, поскольку в большинстве полимеров переходы, с которыми связано возникновение комбинационного рассеяния, являются активными.

Е. Рассеяние видимого света, рентгеновских лучей и нейтронов

При столкновении потока электромагнитного излучения с веществом индуцируется переменное электрическое поле. Если электрическое поле описывается уравнением

$$E = E_0 e^{i\omega t}, \quad (15)$$

где ω — круговая частота излучения, равная $2\pi\nu$ (ν — частота в герцах), то напряженность рассеянного электрического поля на расстоянии r от

рассеивающего тела

$$E_{\text{расс}} = (\ddot{m} \sin \psi) / rc^2, \quad (16)$$

где c — скорость света в вакууме, а ψ — угол между диполем \mathbf{m} и вектором \mathbf{r} , направленным от диполя к наблюдателю.

Для рэлеевского рассеяния, когда частота света мала по сравнению с частотой собственных колебаний электронов, согласно уравнениям (15) и (16), можно записать

$$E_{\text{расс}} = (\alpha E_0 \omega^2 / rc^2) \sin \psi \exp[i(\omega t - \phi)]. \quad (17)$$

Здесь α — поляризуемость рассеивателя, а ϕ — сдвиг фаз (см. ниже), обусловленный запаздыванием по фазе волны вследствие прохождения ею пути до наблюдателя.

В случае рентгеновского излучения, частота которого выше частоты собственных колебаний электронов, имеет место томсоновское рассеяние

$$E_{\text{расс}} = (-q^2 E_0 / m_0 rc^2) \sin \psi \exp[i(\omega t - \phi)], \quad (18)$$

где q — заряд электрона, а m_0 — его масса. Из уравнений (17) и (18) видно, что при рэлеевском рассеянии $E_{\text{расс}}$ зависит от частоты падающего излучения, а при томсоновском рассеянии не зависит от нее. В обоих случаях выражение для рассеянного электрического поля может быть записано в форме

$$(E_{\text{расс}})_j = K_j \exp[i(\omega t - \phi)], \quad (19)$$

где индекс j относится к j -му рассеивающему объекту.

При рассеянии излучения несколькими объектами общая амплитуда рассеянного электрического поля может быть представлена как сумма амплитуд волн, рассеянных отдельными объектами:

$$E_{\text{расс}} = e^{i\omega t} \sum_j K_j e^{i\phi_j} = e^{i\omega t} F, \quad (20)$$

где F — форм-фактор, определяемый структурой рассеивающей системы.

Интенсивность рассеянной волны равна

$$I_{\text{расс}} = (c/4\pi) E_{\text{расс}} E_{\text{расс}}^* = (c/4\pi) F F^* \quad (21)$$

(звездочкой обозначена сопряженная комплексная величина).

Рассеивающую способность удобно характеризовать отношением Рэлея

$$\mathcal{R} = I_{\text{расс}} r^2 / I_0 V_{\text{расс}}, \quad (22)$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения и $V_{\text{расс}}$ — объем рассеивающей системы.

При описании рассеяния излучения возникает задача определения форм-фактора исходя из геометрических параметров данной системы. Существуют два подхода к решению этой задачи. Первый представляет собой модельный подход, при котором суммирование в уравнении (20) проводят, основываясь на определенной модели рассеивающего объекта. Этот подход имеет небольшое значение для систем, образованных отдельными рассеивающими частицами известной формы, которые далеко и беспорядочно расположены относительно друг друга. Влияние интерференции рассеянного излучения может быть также учтено, если известно распределение расстояний между частицами.

Для рассеивающих систем с нечетко выраженной структурой, в которых рассеивающие области имеют размытые границы и могут быть даже флуктуациями однородного по объему свойства среды, предпочтителен статистический подход. Такие системы характеризуют средним квадратом флуктуаций рассеивающей способности и корреляционной функцией, которая описывает вероятность корреляции флуктуаций в элементах объема, расположенных на расстоянии r . В полимерных смесях такими флуктуациями являются флуктуации состава. В тех случаях, когда происходит локальная ориентация компонентов, возможны флуктуации по величине и по направлению главных осей оптической анизотропии. Относительные вклады флуктуаций состава в анизотропию могут быть определены путем анализа поляризации рассеянного излучения. Анизотропия внешних электронов атомов определяется их валентным взаимодействием. Эта анизотропия обуславливает анизотропию рассеяния видимого света. Анизотропия рассеяния рентгеновского излучения, связанного с переходами внутренних электронов, отсутствует.

Рассеяние нейтронов возникает из-за взаимодействия нейтронного пучка с атомными ядрами. Нейтрон связан с волной, длина которой определяется уравнением де Бройля

$$\lambda = h/M_n v, \quad (23)$$

где M_n — масса нейтрона. Следовательно, длина волны зависит от скорости нейтронов, на которую оказывает влияние температура источника нейтронов. Выделение нейтронов с нужной скоростью производят при помощи канального монохроматора. Основным преимуществом метода рассеяния нейтронов является возможность изменения рассеивающей способности исследуемого вещества путем изотопного замещения атомов, обычно замещением атомов водорода на атомы дейтерия, при котором изменение химической структуры вещества пренебрежимо мало. В этом случае рассеивание зависит от положения меченых групп.

При упругом рассеянии падающее и рассеянное излучения имеют одну и ту же частоту. Однако вследствие колебания рассеивающих ато-

мов может происходить сдвиг частоты, обусловленный эффектом Доплера. Этот эффект проявляется при использовании монохроматического лазерного излучения и заключается в уширении частотного спектра рассеянного света в соответствии со спектром мод движения рассеивающих атомов и молекул. Если такие движения квантованы, как, например, в твердых веществах, происходит дискретное изменение частот, приводящее к спектрам Бриллюэна. Появление линий Бриллюэна можно рассматривать как следствие взаимодействия фотона с фононом, при этом сдвиг частоты определяется упругими характеристиками твердого вещества.

III. ПРОЗРАЧНОСТЬ СМЕСЕЙ И РАССЕЯНИЕ ИМИ СВЕТА

А. Соотношение между прозрачностью вещества и его способностью рассеивать свет

Световая волна, падающая на твердое тело, может пройти через него, поглотиться или рассеяться. В сумме эти явления описываются уравнением

$$I_{\text{проп}} = I_0 \exp[-(\epsilon + \tau)l], \quad (24)$$

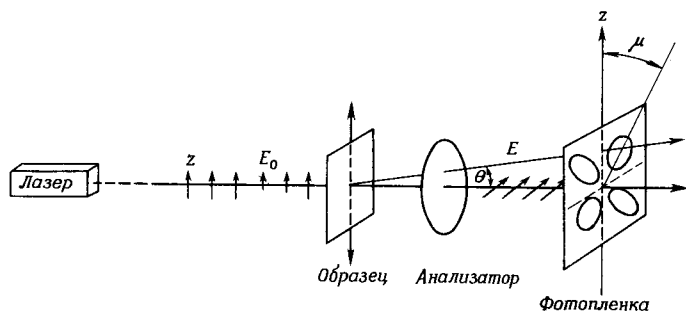
где $I_{\text{проп}}$ — интенсивность света, прошедшего через слой вещества толщиной l , I_0 — интенсивность падающего света, ϵ — коэффициент поглощения (уже упоминавшийся выше и определяющий долю энергии падающего света, превратившейся в энергию движения атомов и электронов), τ — мутность, характеризующая уменьшение интенсивности падающего света вследствие его рассеяния. Мутность связана с отношением Рэлея для рассеяния света под углами θ и μ (рис. 9.2) соотношением

$$\tau = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\mu=0}^{2\pi} \mathcal{R}(\theta, \mu) \sin \mu d\mu d\theta. \quad (25)$$

В действительности инструмент (или глаз), измеряющий пропускание, имеет конечную разрешающую способность и регистрирует, кроме прошедшего света, свет, рассеянный только под очень маленькими углами. В связи с этим эффективная мутность среды (при цилиндрической симметрии рассеяния) выражается, в соответствии с уравнением (25) следующим образом:

$$\tau_{\text{эфф}} = 2\pi \int_{\theta_{\text{max}}}^{\pi} \mathcal{R}(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (26)$$

где θ_{max} — максимальный угол отклонения от направления падающего луча света, под которым регистрируется пропускание света при помощи

Рис. 9.2. Углы рассеяния света θ и μ [96].

используемого прибора. Из сказанного следует, что при измерении мутности особое внимание следует обращать на оптику используемого спектрофотометра и что при указании определенного экспериментального значения мутности необходимо также указывать значение θ_{\max} .

Таким образом, характеристика прозрачности смеси сводится к определению ее способности рассеивать свет. Как указывалось выше, существует два подхода к решению этой задачи. Если смесь можно рассматривать как систему, в которой частицы или молекулы одного типа распределены в небольшом количестве в матрице из частиц или молекул другого типа, то наиболее оптимальным является модельный подход. Однако при больших концентрациях диспергированных частиц или молекул, а также когда области диспергированного вещества не могут быть представлены как тела определенной геометрической формы, предпочтительнее использовать статистический подход.

Б. Модельный подход при рассеянии Рэлея—Ганса—Дебая

Если частица, обладающая одним показателем преломления, находится в среде с другим показателем преломления, то луч света преломляется на границе раздела между частицей и средой. В случае больших частиц определенной формы преломление луча определяется законами геометрической оптики (рис. 9.3). Когда размеры частиц сопоставимы с длиной волны света, для определения изменения направления луча света необходимо решить систему уравнений электромагнитного поля, описывающих прохождение световой волны через границу раздела между средой и частицей определенной формы. Как будет показано ниже (разд. III, В), такой подход реализован в теории Ми [10, 11] для частиц простой формы. Однако если частицы достаточно малы и различия в показателях преломления частиц и окружающей их среды незначительны, то соответствующим эффектом преломления света можно пре-

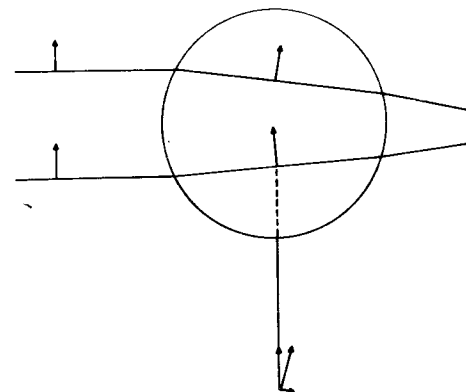


Рис. 9.3. Преломление луча света при прохождении его через сферическую частицу [9 в].

небречь. В таком приближении рассеяние света называют рассеянием Рэлея—Ганса—Дебая (РГД). Величина отклонения наблюдаемого рассеяния света от указанного теоретического рассеяния зависит от соотношения показателей преломления $m_r = n_1/n_0$ (где n_1 и n_0 — показатели преломления частицы и среды соответственно) и от приведенного радиуса a сферической частицы $\alpha_r = 2\pi a/\lambda$. Таблицы величин ошибок, обусловленных использованием указанного приближения, опубликованы в ряде работ [10—12]. Например, при $m_r = 1,30$ и $a/\lambda = 0,1$ ошибка в определении мутности составляет 5% [11]. Если использовать приближение РГД для описания рассеяния света системой рассеивающих элементов, то из уравнений (17) и (20) следует

$$E_{\text{расс}} = -(E_0 \omega^2 / rc^2) \sin \psi \exp(i\omega t) \sum_j \alpha_j \exp(-i\phi_j), \quad (27)$$

где α_j — поляризуемость j -й частицы и ϕ_j — сдвиг фаз при рассеянии на этой частице. Сдвиг фаз ϕ_j связан с расположением частицы в пространстве следующим образом:

$$\phi_j = (2\pi/\lambda)(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s}) + \phi_0, \quad (28)$$

где \mathbf{r}_j — вектор, направленный из произвольно выбранного начала координат к j -й частице, а \mathbf{s} — вектор рассеяния, величина и направление которого определяются соотношением

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 - \mathbf{s}_1, \quad (29)$$

где \mathbf{s}_0 и \mathbf{s}_1 — единичные векторы, направленные вдоль лучей падающего и рассеянного света. Член ϕ_0 — некоторый постоянный сдвиг фаз при выбранном начале координат, величина которого определяется положением начала координат.

В случае непрерывного распределения в пространстве рассеивающих элементов объема, которое характеризуется наличием центра симметрии, уравнения (21), (22), (27) и (28) приводят к соотношению

$$\mathcal{R} = (\omega^4/c^4 V_{\text{расс}}) \sin^2 \psi \left[\int \alpha(\mathbf{r}) \exp[(2\pi i/\lambda)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})] d\mathbf{r} \right]^2. \quad (30)$$

В этом уравнении $\alpha(\mathbf{r})$ — поляризуемость элемента объема, положение которого в пространстве определяется вектором \mathbf{r} . Интегрирование проводят по всему объему рассеивающей системы. Для рассеивающих частиц, обладающих сферической симметрией, интегрирование уравнения (30) по углу дает выражение

$$\mathcal{R} = (16\pi^2/V_{\text{расс}})(\omega^4/c^4) \sin^2 \psi \left[\int_0^\infty \alpha(r) [\sin(hr)/hr] r^2 dr \right]^2, \quad (31)$$

где $h = 4\pi/\lambda \sin \theta/2$. Для изотропных сфер с поляризуемостью $\alpha_{\text{сф}}$ и радиусом $R_{\text{сф}}$, помещенных в среду с поляризуемостью α_0 , уравнение (31) принимает вид

$$\mathcal{R} = N_{\text{сф}} (\omega^4/c^4) (\sin^2 \psi) B^2 (\alpha_{\text{сф}} - \alpha_0)^2 [(3/U^3)(\sin U - U \cos U)]^2, \quad (32)$$

где $B = 4/3 \pi R_{\text{сф}}^3$ — объем сферы, $U = hR_{\text{сф}}$, а $N_{\text{сф}}$ — число сфер в единице объема. Зависимость относительной интенсивности рассеяния света от U представлена на рис. 9.4. Максимумы и минимумы относительной интенсивности отвечают различным порядкам интерференции.

Анализ уравнения (32) позволяет установить ряд закономерностей, общих для различных типов рассеяния излучения.

1. Интенсивность рассеяния света изменяется пропорционально ω^4 . Следовательно, излучение с более высокой частотой рассеивается сильнее, чем излучение с меньшей частотой.

2. Рассеяние пропорционально квадрату объема сферы. Сферы с большим радиусом являются значительно более сильными рассеивателями.

3. Рассеяние пропорционально квадрату разности поляризуемостей (или показателей преломления) сферы и окружающей среды. Рассеяние не происходит при совпадении значений показателей преломления.

4. Угловая зависимость рассеяния выражается через зависимость рассеяния от переменной U , являющейся произведением $(R_{\text{сф}}/\lambda)$ и $\sin(\theta/2)$. Из этого следует, что рассеяние от больших сфер уменьшается с увеличением угла рассеяния более резко, чем рассеяние от меньших сфер.

При беспорядочном расположении сфер в системе волны света, рассеянного отдельными сферами, не связаны друг с другом по фазе, и поэтому общая интенсивность рассеянного света аддитивно складывается

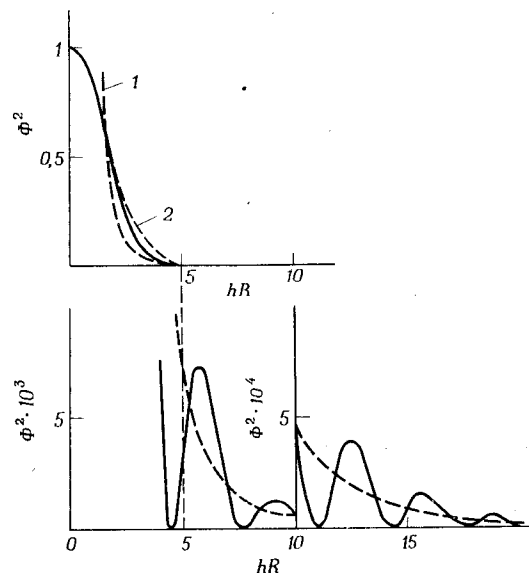


Рис. 9.4. Зависимость квадрата амплитуды рассеяния Φ^2 от $U = hR_{\text{сф}}$ анизотропной сферы. Масштаб ординаты различный для разных областей изменения U [13].

1 — усредненная асимптотическая кривая; 2 — экспоненциальное приближение.

из интенсивностей света, рассеянного каждой из сфер

$$\mathcal{R}(\theta) = \int N(R) \mathcal{R}_1(R, \theta) dR, \quad (33)$$

где $N(R) dR$ — число сфер с радиусами между R и $R + dR$, а $\mathcal{R}_1(R, \theta)$ — отношение Рэлея для рассеяния света отдельной сферой радиусом R . Поскольку $\mathcal{R}_1(R)$ зависит от B^2 (или $R_{\text{сф}}^6$), наибольший вклад в общее рассеяние вносят сферы большего размера. Оказывается возможным ввести некоторую общую эмпирическую функцию распределения $N(R)$ и таким образом подобрать в ней переменные параметры, чтобы она соответствовала экспериментально наблюдаемому характеру рассеяния света. При достаточно узком распределении сфер по размерам можно также определить распределение $N(R)$ исходя из экспериментальной зависимости $\mathcal{R}(\theta)$. Вследствие существования распределения сфер по размерам происходит размазывание максимумов и минимумов интенсивности рассеянного света и переход к монотонному уменьшению интенсивности рассеянного света при увеличении угла рассеяния. На практике максимумы и минимумы обычно наблюдаются только при очень узком распределении сфер по размерам. Если сферы расположены

в пространстве в определенном порядке (например, упорядоченное расположение сферических доменов в блок-сополимерах), то рассеяние является когерентным, и поэтому амплитуды рассеянного излучения от отдельных сфер суммируются. В соответствии с этим

$$E_{\text{сф}} = \sum E(\mathbf{r}_j) \exp[ik(\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{s})], \quad (34)$$

где $E(\mathbf{r}_j)$ — амплитуда волны света, рассеянного отдельной сферой, положение центра которой определяется вектором \mathbf{r}_j , а $k = 2\pi/\lambda$. При регулярном расположении сфер это приводит к возникновению интерференционных максимумов, а при расположении сфер в узлах пространственной решетки — и к дифракции света. Суммирование в уравнении (34) может быть заменено на интегрирование при введении функции распределения центров сфер в пространстве. Такой способ был использован при анализе рассеяния света жидкостью, моделированной упругими сферами, и при этом удалось показать, что с увеличением объемной доли сфер появляется максимум интенсивности рассеянного света (рис. 9.5) [13]. Максимальная интенсивность света, рассеянного одиночной сферой, соответствует углу, равному 0° . При увеличении концентрации сфер интенсивность света при этом угле уменьшается и появляется

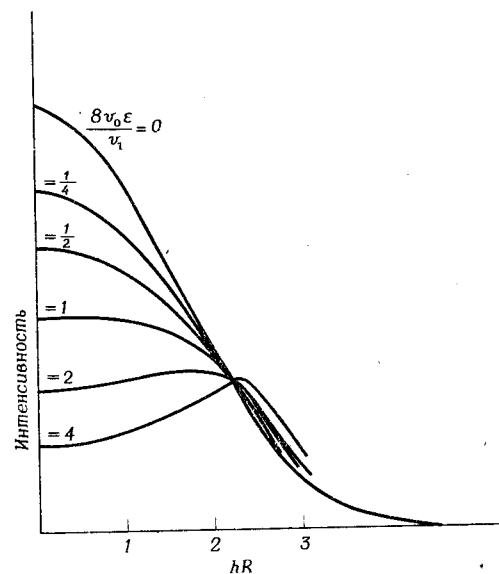


Рис. 9.5. Угловая зависимость интенсивности рассеяния света для системы пересекającychся твердых сфер при их различном объемном содержании [13].

ϵ_0 — объемная доля сфер; ϵ — константа, близкая по величине к единице.

максимум интенсивности при угле, соответствующем положению интерференционного максимума рассеяния от пар сфер, которые находятся в непосредственном контакте друг с другом. Было показано [14], что если растущие сферы сливаются друг с другом, а не просто контактируют в одной точке, то интерференционный максимум не наблюдается.

Приведенные выше уравнения, описывающие рассеяние излучения сферами, справедливы не только при рассмотрении рассеяния света, но и при рассмотрении рассеяния рентгеновских лучей, электронов и нейтронов, если используются соответствующие константы. Так, например, при рассеянии рентгеновского излучения интенсивность пропорциональна не разности поляризуемостей, а разности электронных плотностей.

Уравнение (31) применимо для более общего случая, когда поляризуемость или рассеивающая способность изменяется вдоль радиуса сферы. В частности, возможна ситуация, когда существует пограничный слой между матрицей и доменом фазы, что обуславливает появление градиента поляризуемости. Особый интерес представляет система с гауссовым распределением величины поляризуемости вдоль радиуса сферы

$$\alpha(r) = \alpha_0 \exp(-r^2/a^2). \quad (35)$$

При таком изменении поляризуемости вдоль радиуса сферы угловая зависимость рассеяния описывается уравнением

$$\mathcal{R} = (\omega^4/c^4)(\sin^2 \psi) \alpha_0 \pi^3 a^6 \exp(-ksa^2/2), \quad (36)$$

из которого следует, что рассеяние монотонно уменьшается с увеличением угла рассеяния. Представляет интерес также проанализировать рассеяние света полимерными молекулами, диспергированными в матрице на молекулярном уровне. В этом случае изменение поляризуемости описывается функцией распределения плотности сегментов вдоль радиуса клубка макромолекулы и соответственно

$$\mathcal{R} = N_{\text{кл}} (\omega^4/c^4)(\sin^2 \psi) [N_{\text{сег}} (\alpha_{\text{сег}} - \alpha_0)]^2 \{ (2/U_{\text{кл}}^2) [\exp(-U_{\text{кл}}) - 1 + U_{\text{кл}}] \}, \quad (37)$$

где $N_{\text{кл}}$ — число молекулярных клубков в единице объема, $N_{\text{сег}}$ — число сегментов в клубке, $\alpha_{\text{сег}}$ — поляризуемость сегмента, а $U_{\text{кл}} = 4\pi(R_{\text{кл}}/\lambda) \sin(\theta/2)$, где $R_{\text{кл}}$ представляет собой среднеквадратичное расстояние между концами макромолекул. Согласно уравнению (37), угловая зависимость отношения Рэлея позволяет судить о значении среднего квадрата расстояний между концами полимерной молекулы.

РГД-приближение может быть использовано и для анализа рассеяния света частицами, имеющими форму, отличную от сферической. Так при рассеянии света системой двумерных стержней длиной L и шириной W , расположенных под углом Ω к вертикали, которая находится в плоскости, перпендикулярной к падающему лучу света, интенсивность рас-

сеянного света определяется уравнением

$$N = N_{\text{ст}} (\omega^4/c^4) (\sin^2 \psi) (\alpha_{\text{ст}} - \alpha)^2 L^2 W^2 \left[\frac{\sin(aL/2)}{(aL/2)} \right]^2 \left[\frac{\sin(bW/2)}{(bW/2)} \right]^2, \quad (38)$$

где $N_{\text{ст}}$ — число стержней, приходящихся на единицу площади, $\alpha_{\text{ст}}$ и α_0 — поляризуемости единицы площади стержней и окружающей среды соответственно, а

$$a = (2\pi L/\lambda) \sin \theta \sin(\Omega + \mu), \quad (39)$$

$$b = (2\pi W/\lambda) \sin \theta \cos(\Omega + \mu). \quad (40)$$

В отличие от рассеяния сферами, которое характеризуется цилиндрической симметрией, рассеяние от ориентированных стержней зависит от азимутального угла μ . При увеличении θ интенсивность рассеянного света уменьшается более быстро в направлении длинной оси стержня, что приводит к возникновению картины рассеяния, которая вытянута в направлении, перпендикулярном направлению ориентации стержней. При беспорядочном расположении стержней происходит усреднение интенсивности света, рассеянного стержнями, которые ориентированы под различными углами Ω , и общая интенсивность не зависит от μ .

Выше было рассмотрено РГД-рассеяние изотропными частицами, когда направление поляризации рассеянного света совпадает с направлением поляризации падающего света, т.е. когда не происходит деполяризации света. Однако это не так при рассеянии света анизотропными частицами. Рассеяние света анизотропными сферами [15] и анизотропными стержнями [16] было проанализировано Стейном и Роде. В этом случае рассеяние света зависит от направления поляризации света, а интенсивность рассеянного света зависит от μ даже при рассеянии сферами.

При растяжении полимера сферические домены, наличие которых характерно для его структуры, деформируются и принимают форму эллипсоидов. Рассеяние света такими изотропными эллипсоидами с вертикально направленными главными осями можно описать при помощи уравнения (32), если заменить в нем U на U' , равное [17].

$$U' = U [1 + (v^2 - 1) \cos^2(\theta/2) \cos^2 \mu]^{1/2}, \quad (41)$$

где v — отношение осей эллипсоида. Приведенное соотношение справедливо при аффинной деформации сферы и постоянстве ее объема. Анализ модифицированного уравнения (32) показывает, что интенсивность рассеянного света зависит от μ и что главная ось картины рассеяния света перпендикулярна направлению растяжения.

Модель рассеяния света эллипсоидами была использована Иноуэ и сотр. [18] для анализа структуры и механизма деформации ударопрочного полистирола, модифицированного полиизопреном, а также

блок-сополимеров стирола и изопрена. Картина рассеяния света ненапряженным полимером представляет собой круг, который превращается в эллипс при растяжении полимера.

Особенности структурных изменений при деформации полимерных композиций, в которых домены полистирола распределены в каучуковой матрице, также были проанализированы Иноуэ и сотр. [19]. Предполагалось, что в этом случае сферические полистирольные частицы не деформируются при растяжении каучуковой матрицы, но вокруг них возникают эллипсоидальные области с отличающейся плотностью, обуславливающие усиление рассеяния света.

Модельный подход был использован Дуплесиксом и сотр. [20] при изучении рассеяния света смесями полистирола и полиметилметакрилата, а также блок-сополимерами стирола и метилметакрилата. Типичная экспериментальная зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния представлена на рис. 9.6. Анализ экспериментальных кривых рассеяния света основывался на использовании модели, в которой предполагалось РГД-рассеяние света от системы сфер, с гауссовым

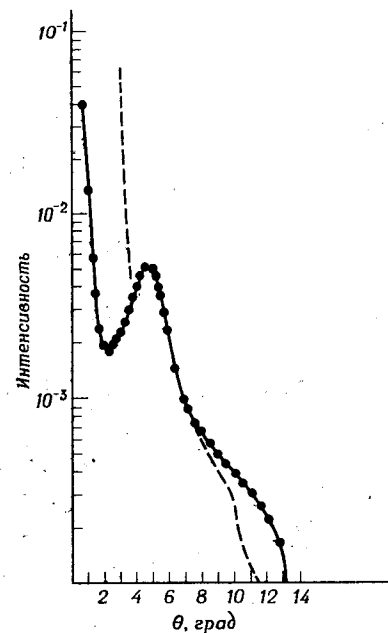


Рис. 9.6. Экспериментальная кривая (1) распределения интенсивности рассеяния света для образца, содержащего 45% сополимера, и теоретическая кривая (2) распределения интенсивности для полидисперсных сфер, имеющих гауссово распределение по размеру с центром при $R_0 = 3,75$ мкм и $a = 0,8$ [20].

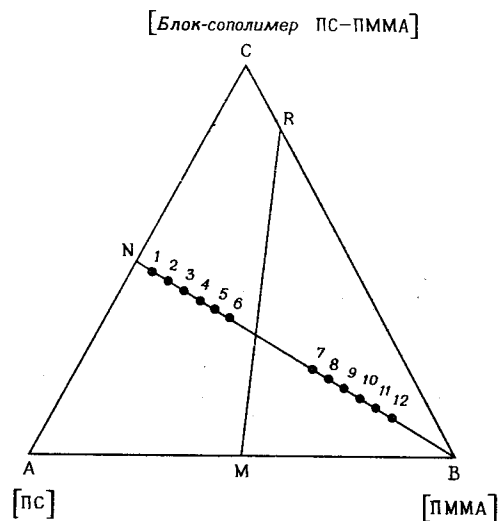


Рис. 9.7. Тройная диаграмма состава смеси полистирола, полиметилметакрилата и блок-сополимера стирола и метилметакрилата [20].

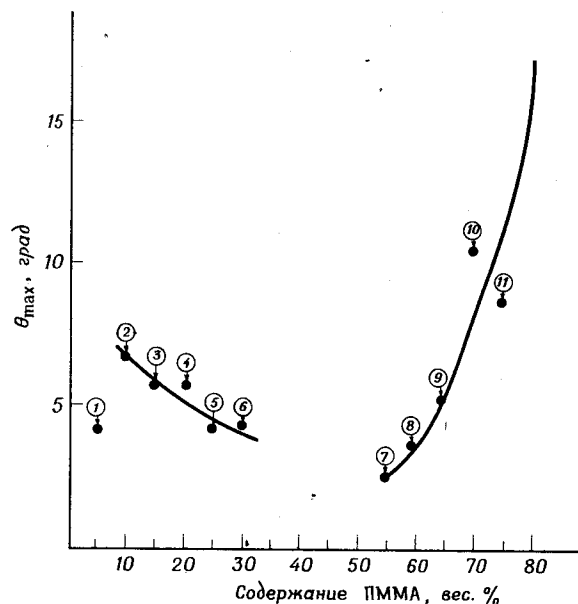


Рис. 9.8. Зависимость θ_{\max} от состава смеси, изменяющегося вдоль отрезка BN на рис. 9.7 [20].

распределением их по размерам. Было установлено, что положение максимума интенсивности рассеянного света изменяется строго последовательно при изменении состава смеси, как это показано на рис. 9.7 и 9.8.

В рассмотренных выше полимерных смесях компоненты заметно отличались показателями преломления. В таких случаях РГД-теория рассеяния света может быть недостаточно хорошим приближением, поэтому к полученным результатам следует относиться с осторожностью.

В. Модельный подход с использованием теории Ми

Теоретическое выражение для рассеяния света сферами, размеры которых сопоставимы с длиной волны света (в Ми-области размеров сфер), не может быть представлено в замкнутой форме, а записывается в виде суммы бесконечного числа членов, представляющих собой сферические функции и связанные с ними полиномы Лежандра. Результаты теоретического анализа подробно описаны во многих работах (например, [10, 11]) и в настоящем разделе в общем виде не рассматриваются. Здесь мы коснемся главным образом тех вопросов, которые имеют отношение к рассеянию света смесями полимеров. Общее обсуждение этой проблемы было проведено Конаганом и Розеном [21, 22]. Эти авторы рассмотрели простое однократное рассеяние света сферами радиусом R , которое характеризовали коэффициентом рассеяния K , связанным с мутностью соотношением

$$\tau = N \pi R^2 K, \quad (42)$$

где N — число частиц в единице объема. Удельную мутность определяли как

$$\tau/\phi_1 = 3K/2d, \quad (43)$$

где ϕ_1 — объемная доля частиц, а d — диаметр частицы. В общем случае коэффициент рассеяния K , который является функцией относительного показателя преломления m , и приведенного размера частицы α , получали решением уравнений Ми. Керкер [11] опубликовал полезную для расчетов трехмерную диаграмму зависимости K от m и α . Хотя подробные таблицы со значениями K в области значений $m_r = 1$ отсутствуют, этот параметр легко рассчитать при помощи приближенных выражений, действующих в этой области.

В случае рассеяния Рэлея — Ганса — Дебая, когда $d < \lambda/10$, можно записать следующее приближенное уравнение:

$$K = \frac{8}{3} \pi \alpha_r^4 |(m_r^2 - 1)/(m_r^2 + 2)|^4, \quad (44)$$

которое превращается в

$$K = (32/27) |m_r - 1|^2 \alpha_r^4, \quad (45)$$

когда значение m_r близко к 1.

Наряду с уравнением (44), являющимся хорошим приближением при значении m_r от 0,9 до 1,1, существует еще одно приближенное выражение, справедливое при m_r , близком к 1,0, [10]:

$$K = 2 - (4/\rho) \sin \rho + (4/\rho^2)(1 - \cos \rho), \quad (46)$$

где

$$\rho = 2\alpha_r |m_r - 1|. \quad (47)$$

При $m_r = 0,9 - 1,1$ уравнение (44) является хорошим приближением для $\alpha_r < 0,4$, а уравнение (45) может быть использовано, когда $\alpha_r > 5,0$. При промежуточных значениях α_r в эти уравнения можно вводить по-

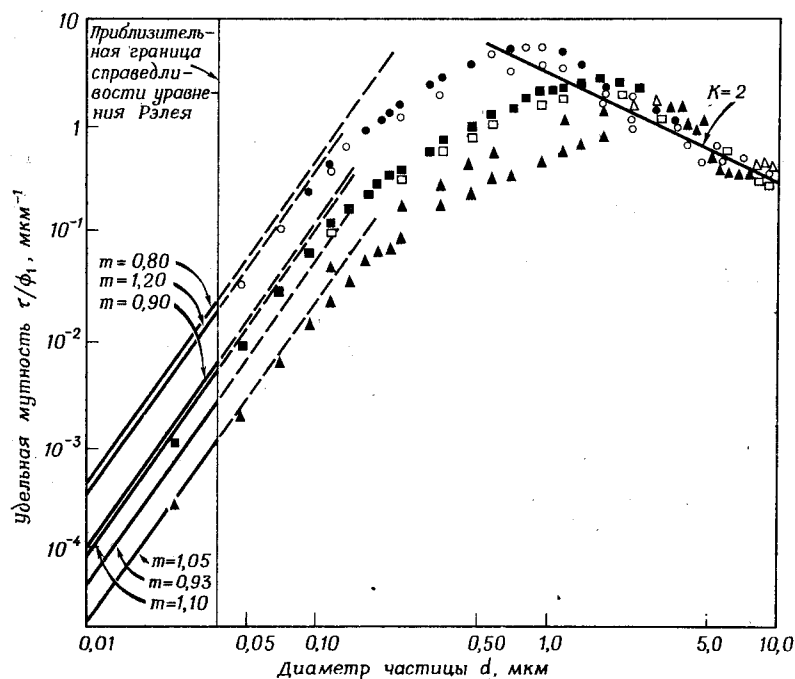


Рис. 9.9. Зависимость удельной мутности от диаметра частиц при различных значениях m_r ($\lambda = 0,5093$ мкм, $n_0 = 1,60$) [21].

m_r : 1) 0,93; 2) 0,90; 3) 0,80; 4) 1,05; 5) 1,10 6) 1,20.

правочные множители, величины которых опубликованы Моором [23].

Используя приведенные уравнения, Конаган и Розен [21] построили теоретические кривые зависимости удельной мутности от диаметра частиц для $\lambda = 0,5093$ мкм при различных значениях m_r . Эти кривые приведены на рис. 9.9, а на рис. 9.10 представлены кривые зависимости удельной мутности от m_r при различных α_r .

Из данных рис. 9.9 видно, что уравнение Рэлея справедливо только в определенном интервале. Значение K проходит через максимум, когда диаметр частиц одного порядка с длиной волны света, и стремится к нулю, если значение m_r приближается к 1. В работе [21] приведена полезная таблица максимально допустимых диаметров частиц для каждого уровня прозрачности при различных ϕ_1 и m_r . Из этой таблицы видно, что высокая прозрачность возможна только при чрезвычайно близких значениях показателей преломления частиц и среды. Авторы этой работы учли также изменение m_r , обусловленное различной температурной зависимостью показателей преломления двух фаз.

Интересно рассмотреть рассеяние света частицами, имеющими покрытие на поверхности, поскольку в практике часто используют связывающий агент для увеличения адгезии между частицами и матрицей. Идеализированной моделью такой системы является рассеяние света

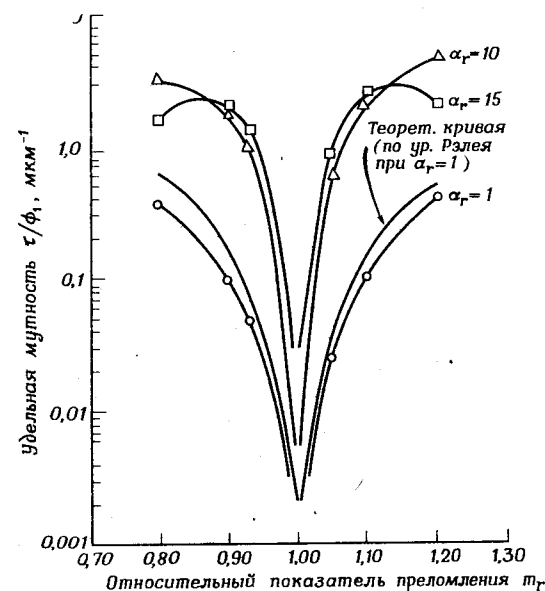


Рис. 9.10. Зависимость удельной мутности от m_r при различных значениях α_r ($\lambda = 0,5093$ мкм, $n_0 = 1,60$) [21].

цилиндрами и сферами, имеющими оболочку с показателем преломления, отличным от показателя преломления частицы или матрицы. Такая модель была проанализирована Керкером с использованием теории Ми [11]. Опубликовано большое число работ, посвященных определению при помощи теоретических соотношений теории Ми размеров частиц и распределения их по размерам исходя из экспериментально установленной угловой зависимости интенсивности рассеянного света. Так, Робиняр и Патитас [24] опубликовали результаты подобных исследований дау-латекса, а Левит и Роуэл [25] — результаты исследования изменения характера агрегации в серных золях. Обычно форму кривой распределения частиц по размерам подбирают таким образом, чтобы отклонения между экспериментальными и теоретическими интенсивностями были минимальными. Такой подход применим при анализе рассеяния света разбавленными дисперсиями сферических частиц одного полимера в другом.

Следует отметить, что приведенные выше теоретические соотношения выводились в предположении простого однократного рассеяния света, т.е. принималось, что падающий луч света рассеивается только один раз перед тем, как доходит до наблюдателя. Такое приближение является хорошим в случае тонких слабомутных пленок. Однако при большей толщине образцов и при большей рассеивающей способности их необходимо учитывать возможность многократного рассеяния луча света. Теория такого сложного рассеяния рассмотрена в работе [26]. Многократное рассеяние света сглаживает кривую распределения интенсивности рассеянного света и уменьшает зависимость интенсивности от углов θ и μ . Для уменьшения влияния многократного рассеяния света используют как можно более тонкие образцы. Однако таким способом не всегда удается устранить этот эффект, и поэтому желательно вводить в расчет соответствующие поправки.

Следует также оценить рассеяние, обусловленное неровностью поверхности образца. Это рассеяние можно уменьшить, помещая исследуемый образец между двумя стеклами и смазывая поверхность образца жидкостью с промежуточным значением показателя преломления.

Г. Статистическое описание рассеяния

Идеально однородная среда не рассеивает света вследствие интерференции, приводящей к гашению волн, рассеянных двумя различными элементами объема. Реальная среда рассеивает свет в результате наличия в ней флуктуаций поляризуемости, что может быть записано в терминах η_j для j -го элемента объема следующим образом:

$$\alpha_j = \alpha + \eta_j. \quad (48)$$

(Рассеивание рентгеновских лучей обусловлено существованием флюк-

туаций электронной плотности $\rho_j = \bar{\rho} + \eta_j$). Подставляя уравнение (48) в уравнение (27) и комбинируя последнее с уравнениями (21) и (22), получаем следующее выражение для отношения Рэлея:

$$\mathcal{R} = \frac{(\omega^4/c^4) \sin^2 \psi}{V_{\text{расс}}} \left\{ \sum_j (\bar{\alpha} + \eta_j) \exp(i\phi_j) \sum_j (\bar{\alpha} + \eta_l) \exp(-i\phi_l) \right\} =$$

$$= \frac{(\omega^4/c^4) \sin^2 \psi}{V_{\text{расс}}} \cdot \left\{ \alpha^2 \sum_j \sum_l \exp(i\phi_{jl}) + \bar{\alpha} \sum_j \sum_l (\eta_j + \eta_l) \exp(i\phi_{jl}) + \sum_j \sum_l \eta_j \eta_l \exp(i\phi_{jl}) \right\}, \quad (49)$$

где $\phi_{jl} = \phi_j - \phi_l$. Первый член в уравнении (49) характеризует рассеяние света однородной средой и равен нулю. Второй член также равен нулю, поскольку η_j и η_l не скоррелированы с разностью фаз волн света ϕ_{jl} . Только последний член отличается от нуля.

При усреднении значение $\eta_j \eta_l$ определяется только вектором \mathbf{r}_{jl} , соединяющим два соответствующих элемента объема. Исходя из этого, корреляционную функцию $\gamma(\mathbf{r}_{jl})$ можно определить следующим образом:

$$\langle \eta_j \eta_l \rangle_{\mathbf{r}_{jl}} = \gamma(\mathbf{r}_{jl}) \bar{\eta}^2, \quad (50)$$

где знак $\langle \rangle$, означает проведение усреднения по всем парам элементов объема, находящихся на расстоянии \mathbf{r} . Очевидно, что функция $\gamma(\mathbf{r}_{jl})$ должна равняться единице, когда $\mathbf{r}_{jl} = 0$, так как $\langle \eta_j \eta_l \rangle_0 = \bar{\eta}^2$ по определению. Когда два элемента объема находятся на очень большом расстоянии друг от друга, флуктуации поляризуемости в них не взаимосвязаны и соответственно $\gamma(\infty) = 0$. Таким образом, значение функции $\gamma(\mathbf{r}_{jl})$ изменяется от единицы до нуля по закону, определяемому структурой системы. Подставляя уравнение (49) в уравнение (50) и вводя соответствующее выражение для ϕ_{jl} , получаем

$$\mathcal{R} = \frac{(\omega^4/c^4) \sin^2 \psi}{V_{\text{расс}}} \bar{\eta}^2 \sum_j \sum_l \gamma(\mathbf{r}_{jl}) \exp[ik(\mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{s})]. \quad (51)$$

Переход от суммы к интегралу приводит к выражению

$$\mathcal{R} = \frac{(\omega^4/c^4) \sin^2 \psi}{V_{\text{расс}}} \bar{\eta}^2 \iint \gamma(r_{jl}) \exp[ik(\mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{s})] dr_j dr_l =$$

$$= \frac{(\omega^4/c^4) \sin^2 \psi}{V_{\text{расс}}} \bar{\eta}^2 \int \gamma(r_{jl}) \exp[ik(\mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{s})] dr_{jl} \int dr_j =$$

$$= (\omega^4/c^4) (\sin^2 \psi) \bar{\eta}^2 \int \gamma(r_{jl}) \exp[ik(\mathbf{r}_{jl} \cdot \mathbf{s})] dr_{jl}. \quad (52)$$

Здесь двойное интегрирование по dr_j и по dr_l заменено на интегрирование по dr_j и dr_{jl} . Так как интегрирование подынтегральной функции проводится только по r_{jl} , интеграл по dr_j дает объем рассеивающей системы $V_{\text{расс}}$. Для систем со сферической симметрией интегрирование по угловой координате r_{jl} приводит к выражению

$$\mathcal{R} = 4\pi(\omega^4/c^4)(\sin^2 \psi) \eta^2 \int_0^\infty \gamma(r) [\sin(hr)/hr] r^2 dr, \quad (53)$$

где r обозначает величину r_{jl} , и соответственно корреляционная функция в этом случае не зависит от угла. Приведенное выражение представляет собой известное уравнение Дебая и Бики [27], которое успешно используют для описания рассеяния света гетерогенными средами. Рассеяние определяется двумя параметрами — параметром η^2 , который характеризует средний квадрат отклонений рассеивающей способности среды от ее среднего значения, и параметром $\gamma(r)$, который описывает протяженность флюктуации в пространстве. Параметр $\gamma(r)$ может быть определен при помощи обратного фурье-преобразования интенсивности рассеянного света

$$\gamma(r) = (A/r) \int_0^\infty \mathcal{R}(h) \sin(hr) dh. \quad (54)$$

Значение A может быть вычислено из условия, что $\gamma(0) = 1$. В принципе для расчета необходимо знать $\mathcal{R}(h)$ при всех значениях h до бесконечности. Практически, конечно, это невозможно, и ограничение интегрирования определенным значением h приводит к ошибке. Однако интенсивность уменьшается обычно достаточно быстро при увеличении h , и поэтому ошибка бывает небольшой. Использование обратного фурье-преобразования для анализа рассеяния света многими системами показало, что $\gamma(r)$ плавно уменьшается с увеличением r и что это уменьшение часто может быть описано экспоненциальным уравнением

$$\gamma(r) = \exp(-r/a_c), \quad (55)$$

в котором a_c называют «корреляционным расстоянием». Дебай и др. [28] показали, что функциональную зависимость такого типа теоретически следует ожидать для беспорядочных двухфазных систем с резкой границей между фазами. Интегрирование уравнения (53) после подстановки в него уравнения (55) приводит к выражению

$$\mathcal{R} = \frac{8\pi(\omega^4/c^4)(\sin^2 \psi) \eta^2 a_c^3}{(1 + h^2 a_c^2)^2}. \quad (56)$$

Согласно уравнению (56), зависимость $\mathcal{R}^{-1/2}$ от h^2 должна графически выражаться прямой линией, отношение наклона которой к отрезку, отсекаемому на оси ординат, равно a_c^2 (в этом случае отсутствует необходимость калибровки \mathcal{R} в абсолютных единицах). Выражения, полу-

ченные при интегрировании шести других эмпирических формул, приведены в работе [29].

Вид корреляционной функции дает большую информацию о рассеивающей системе. Дебай и др. [20] показали, что отношение поверхности раздела в двухфазной системе к ее объему при резкой межфазной границе равно

$$S/V = -4\phi_1\phi_2(\partial\gamma(r)/\partial r)_{r=0}, \quad (57)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 — объемные доли двух фаз. Для неупорядоченной системы, описываемой экспоненциальной корреляционной функцией, это уравнение имеет вид

$$S/V = 4\phi_1\phi_2/a_c. \quad (58)$$

Было получено хорошее соответствие между значениями удельной поверхности пористых неорганических материалов, определенных из данных по рассеянию света при помощи приведенного выражения и из данных по адсорбции газов.

В общем виде корреляционное расстояние может быть выражено через корреляционную функцию

$$a_c = \int_0^\infty \gamma(r) dr. \quad (59)$$

Это уравнение справедливо независимо от того, имеет ли корреляционная функция экспоненциальный вид или нет.

Полезными параметрами, введенными Породом и Кратки для характеристики размеров фаз в двухфазных системах, являются средние поперечные размеры фазовых областей (рис. 9.11). Они представляют собой усредненные размеры участков произвольно проведенных прямых линий, которые проходят через соответствующие фазы. Для неупорядоченной системы с произвольной формой фазовых областей, но с резкой межфазной границей указанные параметры связаны с корреляционным расстоянием следующим образом [30]:

$$\bar{l}_1 = a_c/\phi_2, \quad (60)$$

$$\bar{l}_2 = a_c/\phi_1. \quad (61)$$

Другой подход к описанию размеров фазовых областей в разбавленных дисперсиях основан на разложении в степенной ряд $\sin(hr)$ в уравнении (53)

$$\int \gamma(r) [\sin(hr)/hr] r^2 dr = \int \gamma(r) r^2 dr \left[1 - \frac{h^2}{3!} \frac{\int r^2(r) r^2 dr}{\int \gamma(r) r^2 dr} + \dots \right]. \quad (62)$$

Можно показать, что при небольшом количестве диспергированных ча-

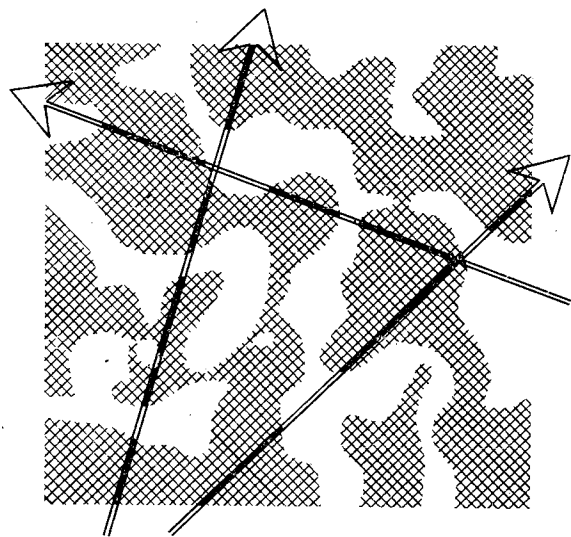


Рис. 9.11. Средние поперечные размеры фазовых областей в неупорядоченной двухфазной системе [30].

стиц средний квадрат радиуса инерции R_g равен

$$\overline{R_g^2} = \sum_{i=1}^N \overline{x_i^2} / N \quad (63)$$

(где x_i — расстояние i -го элемента объема от центра тяжести системы) и связан с корреляционной функцией посредством следующего соотношения:

$$R_g^2 = 1/2 \left[\int r^2 \gamma(r) r^2 dr / \int \gamma(r) r^2 dr \right]. \quad (64)$$

Комбинирование уравнений (53), (62) и (64) приводит к выражению

$$\mathcal{R} = C \left[1 - (\overline{R_g^2}/3) h^2 + \dots \right]. \quad (65)$$

В соответствии с этим уравнением из отношения наклона начального участка кривой зависимости \mathcal{R} от h^2 к отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно определить значение среднего квадрата радиуса инерции.

Если в уравнении (65) отбросить более высокие степенные члены ряда, то оно становится эквивалентным уравнению, получаемому при разложении в ряд экспоненциального уравнения

$$\mathcal{R} = C \exp(-h^2 \overline{R_g^2}/3). \quad (66)$$

Согласно уравнению (66), известному как уравнение Гинье [13], радиус инерции можно определить из наклона прямой зависимости $\ln \mathcal{R}$ от h^2 .

В случае экспоненциальной корреляционной функции, согласно уравнению (64),

$$\overline{R_g^2} = 6 a_c^2. \quad (67)$$

Для разбавленных дисперсий частиц можно теоретически определить вид корреляционной функции, зависящей от формы частиц. Для сфер радиусом $R_{\text{сф}}$ корреляционная функция имеет вид

$$\gamma(r) = 1 - \frac{3}{4} (r/R_{\text{сф}}) + \frac{1}{16} (r/R_{\text{сф}})^3. \quad (68)$$

Подстановка уравнения (68) в уравнение (53) приводит к уравнению (32), описывающему рассеяние света изотропными сферами.

Описанный выше подход был использован Колфилдом и сотр. [31] при анализе рассеяния света стеклянными сферами ($n = 1,515$); распределенными в сополимере стирола и бутадиена ($n = 1,534$). В работе сопоставлены величины диаметров стеклянных сфер, вычисленные согласно уравнениям Гинье и Дебая — Бики и определенные непосредственно при помощи микроскопа. Проведено также сравнение площадей поверхностей сфер, рассчитанных исходя из корреляционной функции и БЭТ-изотерм адсорбции газов. Наблюдаемые расхождения были объяснены использованием различных усредненных параметров в этих методах.

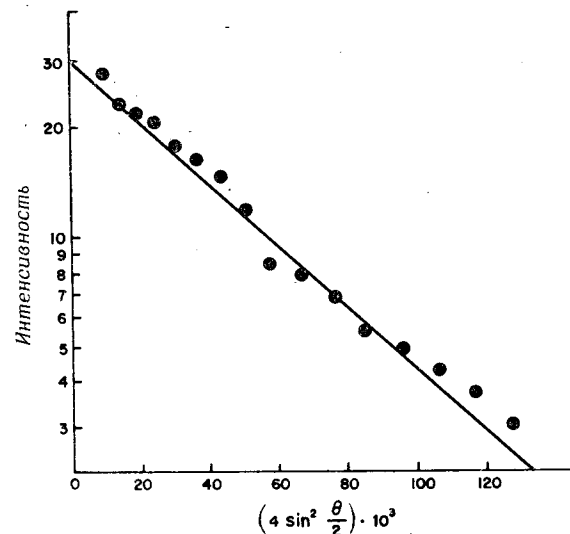


Рис. 9.12. Угловая зависимость интенсивности рассеяния света в координатах Дебая — Бики для полистирольного латекса Е в глицерине ($d = 1,31$ мкм) [31].

В работе [31] приведены также данные по рассеянию света латексами полистирола в глицерине. На рис. 9.12 представлен типичный график зависимости интенсивности рассеянного света такой системой в координатах Дебая—Бики. Определенный по наклону прямой диаметр частиц (1,31 мкм) оказался сопоставимым с размером частиц, определенным методом электронной микроскопии. Метод, основанный на определении корреляционной функции, был использован Иеном и Кинсинджером [29] для изучения структуры смесей полиметилметакрилата (ПММА) и полистирола (ПС). Типичные экспериментальные данные, представленные авторами в виде графических зависимостей в координатах Дебая—Бики, приведены на рис. 9.13. Установлено, что наблюдаемому характеру рассеяния отвечает комбинированная корреляционная функция

$$\gamma(r) = f \exp(-r/a_1) + (1-f) \exp(-r^2/a_2^2). \quad (69)$$

При содержании в смеси 0,005% полистирола соответствие с экспери-

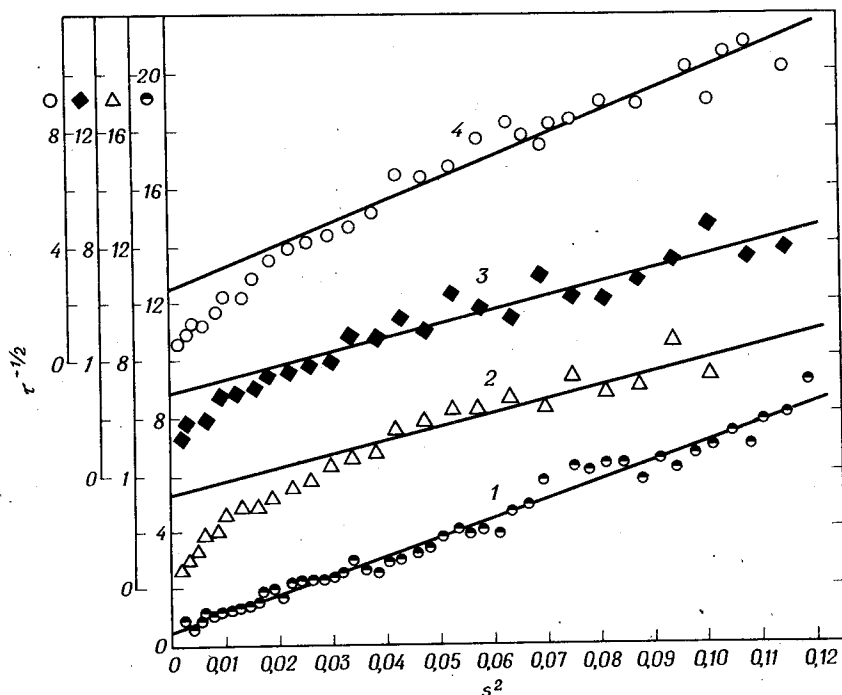


Рис. 9.13. Графическое представление экспериментальных данных по рассеянию света в координатах Дебая—Бики для ряда смесей полиметилметакрилата и полистирола [29].

1) ПММА; 2) ПС/ПММА = 0,0001%; 3) ПС/ПММА = 0,001%; 4) ПС/ПММА = 0,005%.

ментальными данными получено при $a_1 = 3070 \text{ \AA}$, $a_2 = 1,69 \text{ мкм}$ и $f = 0,742$. Рассчитанное корреляционное расстояние a_c оказалось равным 12300 \AA . Авторы обнаружили увеличение корреляционного расстояния при увеличении концентрации полистирола, свидетельствующее об уменьшении совместимости компонентов.

Корреляционные функции, определенные на основании данных по рассеянию света, были использованы Висконти и Маршессо [32] для анализа структуры эпоксидных смол, усиленных эластомерами. Типичные зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния при различном содержании в эпоксидной смоле сополимера бутадиена и акрилонитрила с карбоксильными группами на концах макромолекул приведены на рис. 9.14. Отличительной чертой этих зависимостей является наличие максимума при большом содержании каучука в смеси. При обработке экспериментальных данных на основании уравнения Дебая—Бики получена корреляционная функция с гауссовым распределением корреляционного расстояния между 1 и 2 мкм. Появление максимума интенсивности рассеянного света было объяснено интерференцией более высокого порядка волн, рассеянных сферической частицей. Положение максимума мало зависело от содержания каучуковой фазы. Это

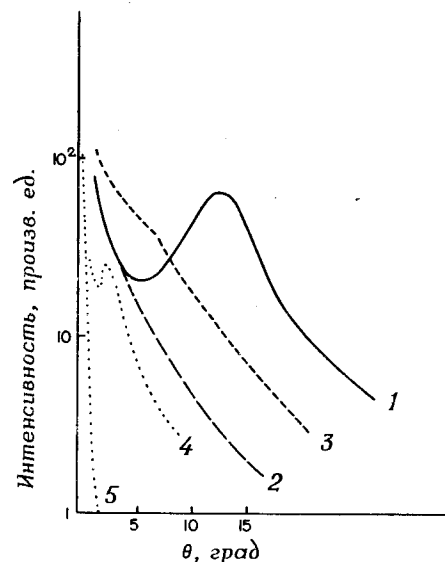


Рис. 9.14. Зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния для эпоксидных смол, усиленных сополимером бутадиена и акрилонитрила, при различном содержании этого каучука [32].

Содержание сополимера, вес. %: 1) 28; 2) 28 (получено экстраполяцией); 3) 20; 4) 14; 5) 0.

указывало на то, что его появление не было следствием интерференции волн света, рассеянных системой частиц.

Моритани и др. [33] анализировали рассеяние света смесями двух-блочного сополимера стирола и изопрена с полиизопреном и полистиролом, используя комбинированную корреляционную функцию такого же типа. Для смеси 50% блок-сополимера с соотношением стирольных и изопреновых звеньев 70:30 и гомополимеров в таком же весовом соотношении было обнаружено, что $a_1 = 1870 \text{ \AA}$, $a_2 = 1,6 \text{ мкм}$ и $f = 0,983$. Приведенные значения этих параметров типичны для всех исследованных смесей. Обычно a_1 связывают с размерами частиц, а a_2 с расстоянием, на котором существует корреляция между частицами. Удельная поверхность для указанной выше смеси, рассчитанная при помощи уравнения (57), оказалась равной $4,42 \text{ мкм}^{-1}$. Были также рассчитаны протяженность неоднородностей ($a_c = 4000 \text{ \AA}$) и объем неоднородностей согласно уравнению

$$\bar{v}_c = \int \gamma(r) 4\pi r^2 dr. \quad (70)$$

Объем оказался равным $3,7 \cdot 10^{11} \text{ \AA}$. По модели рассеяния света сферой были вычислены эффективные радиусы неоднородностей $R_{\text{расс}}$ из соотношения $R_{\text{расс}} = 3/(S/V)$ и сопоставлены с радиусами, определенными

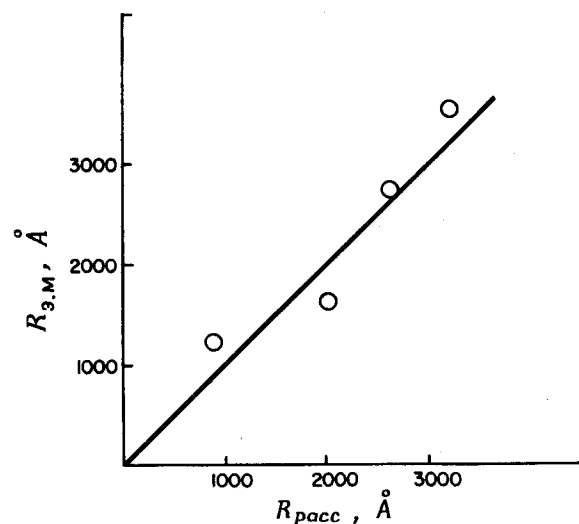


Рис. 9.15. Сравнение радиусов доменов, определенных из данных по рассеянию света ($R_{\text{расс}}$) и при помощи электронного микроскопа ($R_{\text{э.м.}}$), для смеси блок-сополимера стирола и изопрена состава 70:30 с гомополимерами при том же весовом соотношении их [33].

при помощи электронного микроскопа. Между этими величинами, как видно из рис. 9.15, имеется хорошее совпадение. Указанные авторы использовали величины a_c и \bar{v}_c как меру гетерогенности дисперсии, которая возрастала с уменьшением однородности размеров частиц.

Подход, основанный на определении вида корреляционной функции, был использован Бланделом и др. [34] для анализа структуры системы полиметилметакрилат—полиуретан, полученной полимеризацией ММА в полиуретане, на основании данных по рассеянию света и рентгеновских лучей под малыми углами (МУРР). Типичный вид угловой зависимости интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей в координатах Дебая—Бики приведен на рис. 9.16. Корреляционное расстояние определяли, исходя из наклона прямых, а персистентную длину — при помощи уравнений (60) и (61). Рассеяние света исследовали путем измерения на

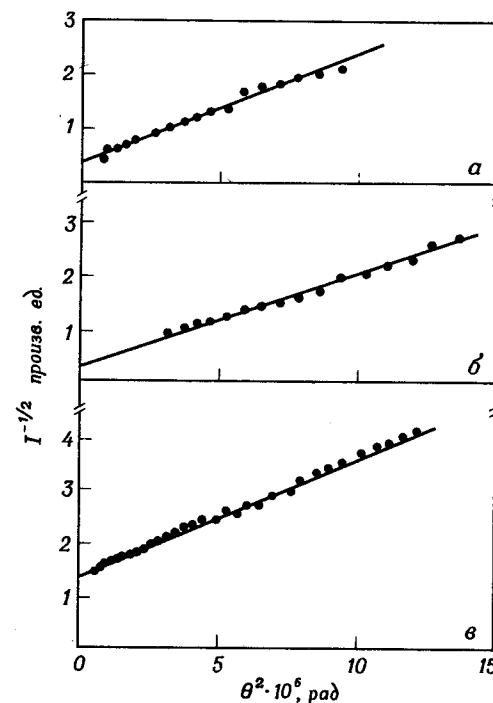


Рис. 9.16. Графическое представление типичных данных по рассеянию рентгеновских лучей под малыми углами в координатах Дебая—Бики для полимерной системы, полученной полимеризацией метилметакрилата в пустотах полиуретана [34].

Содержание ПММА, вес. %: а) 80; б) 60; в) 30.

спектрометре мутности системы и расчета на ее основе отношения R_z по уравнению (26). Для двухфазной системы (в предположении экспоненциальной корреляционной функции)

$$\tau = (2\pi\phi_1\phi_2/\lambda)[(n_1 - n_2)^2/\bar{n}^2]B(y), \quad (71)$$

где

$$B(y) = [(y^2 + 2)/y][(y^2 + 2)/(y^2 + 1) - (2/y^2)\ln(y^2 + 1)] \quad (72)$$

и

$$y = (4\pi/\lambda)\bar{l}_1\phi_2. \quad (73)$$

Было сделано предположение, что компоненты полностью несовместимы, и поэтому ϕ_1 и ϕ_2 соответствуют их объемному содержанию, а n_1 и n_2 — их макроскопическим показателям преломления. Персистентная длина для дисперсной фазы в системе, содержащей 85 вес.% полиметилметакрилата, была равна по данным измерения мутности 200 нм, по данным МУРР 210 нм и по данным электронно-микроскопических исследований 280 нм. Такое соотношение значений персистентной длины, определенных различными методами, было типичным для всех исследованных систем. На рис. 9.17 представлена зависимость персистентной длины, определенной на основании данных МУРР и электронной микроскопии, от весового содержания ПММА в системе.

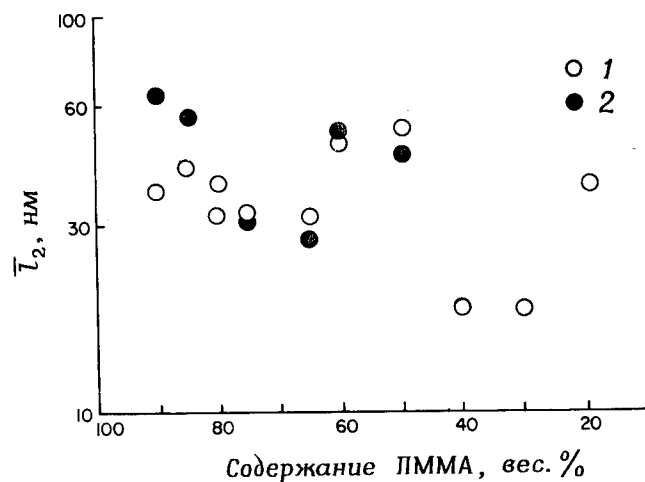


Рис. 9.17. Зависимость персистентной длины \bar{l}_2 от содержания ПММА в композите, полученном полимеризацией ММА в пустотах полиуретана [34].

1 — данные МУРР, 2 — данные электронной микроскопии.

Статистический подход был использован Камбата и др. [35] для анализа данных МУРР смесями поливинилхлорида (ПВХ) и поликапролактона (ПКЛ) (том 2, гл. 22). Смесей, содержащих более 60% ПВХ, аморфны. Анализ данных МУРР этими смесями основывался на использовании уравнения Дебая — Бики. Вычисленные значения корреляционных расстояний и средних поперечных размеров фазовых областей для смесей, содержащих различное количество ПКЛ, представлены на рис. 9.18. Из данных этого рисунка видно, что поперечные размеры областей дисперсной ПКЛ-фазы уменьшаются с уменьшением ее содержания и достигают 30 Å в смеси, содержащей 10% ПКЛ. Поскольку такая величина соответствует размеру одной молекулы ПКЛ, полученные данные указывают, что диспергирование ПКЛ происходит на молекулярном уровне и что компоненты смеси совместимы.

Для таких систем интерпретация $\bar{\eta}^2$ не представляет сложности. Можно считать, что

$$\bar{\eta}^2 = \phi_1 \eta_1^2 + \phi_2 \eta_2^2, \quad (74)$$

где значение η_1 в фазе 1 равно

$$\eta_1 = n_1 - \bar{n}. \quad (75)$$

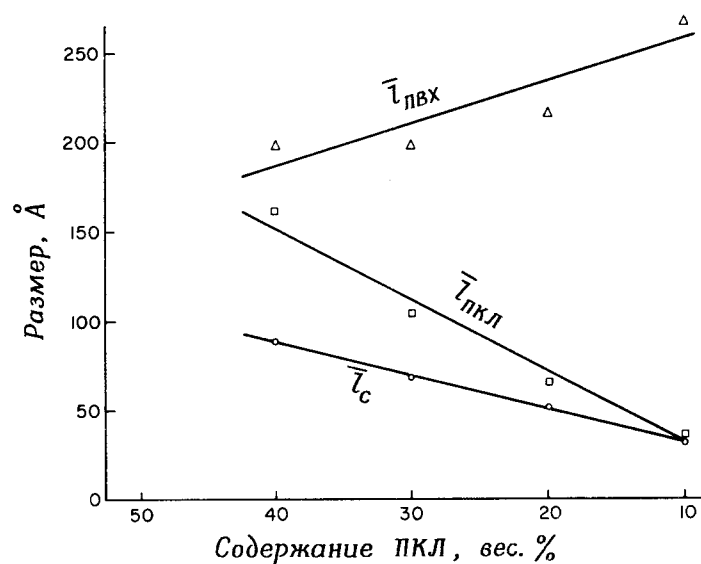


Рис. 9.18. Зависимость корреляционного расстояния (\bar{l}_c) и поперечных размеров фазовых областей ($\bar{l}_{ПВХ}$ и $\bar{l}_{ПКЛ}$) от состава смеси поливинилхлорид — поликапролактон [35].

Здесь n_1 — показатель преломления (или электронная плотность) фазы 1, а n_2 — показатель преломления среды, определяемый соотношением

$$\bar{n} = \phi_1 n_1 + \phi_2 n_2. \quad (76)$$

Из уравнений (75) и (76) следует, что

$$\eta_1 = \phi_2 (n_1 - n_2), \quad (77)$$

$$\eta_2 = \phi_1 (n_2 - n_1), \quad (78)$$

а из уравнения (74), что

$$\bar{\eta}^2 = (n_1 - n_2)^2 \phi_1 \phi_2. \quad (79)$$

Таким образом, $\bar{\eta}^2$ равен нулю для чистых компонентов и имеет максимальное значение, когда $\phi_1 = \phi_2 = 1/2$.

В случае размытой границы между фазами уравнение (79) приобретает вид [36]

$$\bar{\eta}^2 = (n_1 - n_2)^2 (\phi_1 \phi_2 - ES/6V) \quad (80)$$

или, в форме записи Камбата и др. [35],

$$\bar{\eta}^2 = (n_1 - n_2)^2 (\phi_1 \phi_2 - \phi_3/6), \quad (81)$$

где E — толщина переходного слоя, ϕ_3 — его объемная доля, а S/V — удельная поверхность межфазной границы. Из приведенных уравнений видно, что существование переходного слоя уменьшает $\bar{\eta}^2$. Когда домены имеют сферическую форму и когда толщина переходного слоя сопоставима с их радиусом R , $\phi_3 = 3E\phi_2/R$ и

$$\bar{\eta}^2/\phi^2 = (n_1 - n_2)^2 [(1 - 3E/R) - \phi_2]. \quad (82)$$

Из уравнения (82) следует, что при постоянном значении E/R графическая зависимость $\bar{\eta}^2/\phi_2$ от ϕ_2 представляет собой прямую линию, а отношение отрезка, отсекаемого этой линией на оси ординат, к ее наклону равно $(1 - 3E/R)$. Согласно данным МУРР, характер изменения $\bar{\eta}^2$ при изменении состава смеси ПВХ—ПКЛ имеет вид, показанный на рис. 9.19. Теоретически предсказываемый максимум четко выражен на графике. Следует отметить, что $\bar{\eta}^2$ не равно нулю для чистых компонентов, как это должно было бы быть, согласно уравнению (70). Отличие $\bar{\eta}^2$ от нуля для ПВХ обусловлено главным образом флуктуациями электронной плотности, являющимися следствием определенной упорядоченности структуры этого полимера. Считают, что в ПВХ имеются области с паракристаллической структурой.

Хотя чистые компоненты обладают избыточной рассеивающей способностью, экспериментально определенные значения $\bar{\eta}^2$ меньше, чем это предсказывает уравнение (77). Так, для смеси, содержащей

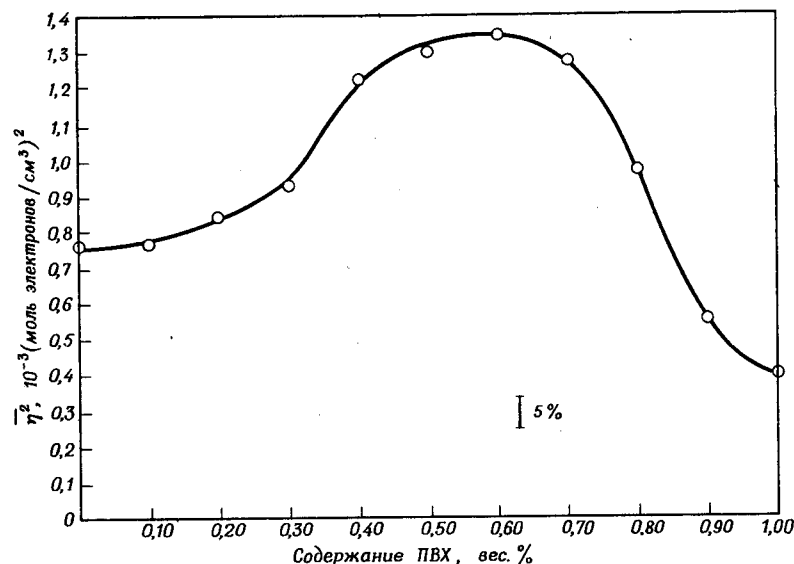


Рис. 9.19. Зависимость $\bar{\eta}^2$ от состава смеси ПВХ—ПКЛ, согласно данным МУРР [35].

70 вес. % ПВХ, $\bar{\eta}_{\text{эксп}}^2 = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ (моль электронов/см}^3\text{)}^2$, а $\bar{\eta}_{\text{рассч}}^2 = 3,18 \cdot 10^{-3} \text{ (моль электронов/см}^3\text{)}^2$. Это указывает на то, что модель с резкой межфазной границей в этом случае неприемлема. Теоретические и экспериментальные значения можно привести в соответствие, предположив, что фазы не являются чистыми компонентами или что граница раздела между фазами размыта. Если исходить из последнего предположения и анализировать экспериментальные данные на основании уравнения (82), то зависимость между соответствующими параметрами выражается графически прямой линией, а толщина переходного слоя, вычисленная из наклона этой прямой и величины отрезка, отсекаемого ею на оси ординат, оказывается сравнимой с радиусом самого фазового домена. Указанный факт находится в соответствии с гипотезой о том, что диспергирование компонентов протекает на таком уровне, что происходит заметное взаимное проникновение макромолекул одного компонента в другой компонент.

Аналогичное сравнение экспериментальных значений $\bar{\eta}^2$ и значений $\bar{\eta}^2$, рассчитанных из данных по рассеянию света, было проведено Иеном и Кинсинджером [29] для системы ПС — ПММА. Эти авторы обнаружили, что при низких концентрациях ПС, когда компоненты частично совместимы, $\bar{\eta}_{\text{эксп}}^2 < \bar{\eta}_{\text{рассч}}^2$. Так, например, при концентрации ПС 0,005% $(\bar{\eta}^2)^{1/2} = 7,41 \cdot 10^{-4}$, но при более высоком содержании ПС, когда

фазы по составу приближаются к чистым компонентам, экспериментальные и рассчитанные значения приблизительно совпадают (при содержании ПС 0,05% оба равны $23,4 \cdot 10^{-4}$). На основании проведенного анализа был сделан вывод о том, что критической (предельной) концентрацией ПС для совместимости компонентов является 0,008 вес. %.

О характере границы раздела между фазами можно судить, анализируя корреляционную функцию при малых значениях r или кривую рассеяния света при больших θ . Дебай и др. [28] привели уравнение для толщины промежуточной фазы

$$E = 4/3 \frac{(\partial \gamma / \partial r)_{r=0}}{(\partial^2 \gamma / \partial r^2)_{r=0}}. \quad (83)$$

Вонк [36] показал, используя уравнение (83), что E между аморфными и кристаллическими областями в обычных полимерах (ПЭ, ПЭТФ, нейлон-6) составляет 0,5—1,0 нм, а между доменами в трехблочном сополимере метакрилата и изопрена — 1—2 нм. Бонарт и Мюллер [37] на основании аналогичного анализа пришли к выводу, что в двухфазных полиуретанах толщина переходного слоя между доменами, образованными гибкими и жесткими сегментами полимерных молекул, составляет величину порядка 2 нм.

Попытка определить толщину граничного слоя в высокоупорядоченных двухблочных сополимерах стирола и изопрена была предпринята Хашимото и др. [38]. Исследованные образцы сополимеров в виде пленок имели ламелярную структуру и были сильно ориентированы таким образом, что ламели располагались параллельно друг другу, а нормали к их поверхностям были параллельны поверхности пленки. Малоугловые рентгенограммы от этих образцов, имевшие много максимумов интенсивности рассеяния, проанализировали на основании модели рассеяния рентгеновских лучей одномерной паракристаллической системой, предложенной Бланделом [39]. Кроме данных о средних межплоскостных расстояниях, о паракристаллических нарушениях и об объеме содержания фаз были также приблизительно оценены размеры упорядоченных доменов и определена толщина граничного слоя на основании анализа хвоста кривой малоуглового рассеяния. Указанный выше метод анализа применим также для исследования смесей полимеров.

Анализ проводят на основании модели с одномерной флуктуацией электронной плотности вдоль оси z $\eta(z)$. Флуктуацию электронной плотности описывают при помощи операции свертки

$$\eta(z) = g(z) * h(z) = \int_{-\infty}^{\infty} g(u)h(z-u)du, \quad (84)$$

где $g(z)$ — функция, описывающая флуктуацию электронной плотности в идеальной двухфазной системе с резкой границей раздела фаз, а $h(z)$ — сглаживающая функция, учитывающая действительное распределение электронной плотности в пограничной области.

Структурный фактор $F(s)$ (пропорциональный амплитуде рассеянной волны) определяют при помощи фурье-преобразования:

$$F(s) = \mathcal{F}[\eta(z)] = \int_{-\infty}^{\infty} \eta(z) \exp(2\pi i s z) dz. \quad (85)$$

В соответствии с приведенными уравнениями

$$F(s) = \mathcal{F}[g(z)] \cdot \mathcal{F}[h(z)], \quad (86)$$

а интенсивность рассеяния света равна

$$I_{\text{рас}} = I_e |F(s)|^2 = I_g(s) I_h(s), \quad (87)$$

где I_e — интенсивность томпсоновского рассеяния от электрона,

$$I_g(s) = |\mathcal{F}[g(z)]|^2 \quad (88)$$

и

$$I_h(s) = |\mathcal{F}[h(z)]|^2. \quad (89)$$

$I_g(s)$ представляет собой интенсивность рассеяния идеальной двухфазной системой, которая для изотропных систем, согласно данным Порода [40] и Дебая с сотр. [28], описывается соотношением

$$I_g(s) = C_1 s^{-4}, \quad (90)$$

где

$$C_1 = I_e (\rho_1 - \rho_2)^2 (s/2\pi)^3. \quad (91)$$

Для ориентированной ламелярной системы уравнение Порода (90) превращается в уравнение

$$I_g(s) = C_1 s^{-2}. \quad (92)$$

Если сглаживающая функция имеет трапецевидную форму или является функцией гауссова распределения, то выражение для $I_h(s)$ имеет соответственно вид

$$I_h(s) = 1 - (\pi s t)^{2/3} + 0(\pi s t)^4 \quad (93)$$

или

$$I_h(s) = \exp(-4\pi^2 \sigma^2 s^2) = 1 - 4\pi^2 \sigma^2 s^2 + 0(\pi \sigma s)^4, \quad (94)$$

где t — ширина трапеции, а σ — стандартное отклонение гауссова распределения. Таким образом, зависимость $I(s)s^2$ для изотропной системы и зависимость $I(s)$ для ориентированной системы от s^{-2} при малых s должна графически выражаться прямой, отсекающей на ординате от-

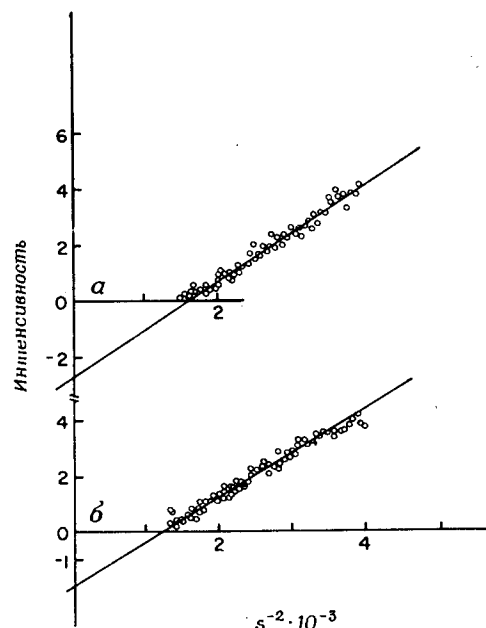


Рис. 9.20. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами от s^{-2} для ориентированной пленки двухблочного сополимера стирола и изопрена [41].

a — пленка после испарения растворителя; b — отожженная пленка.

резок, величина которого характеризует t или σ , являющиеся мерой толщины граничного слоя. Такие графические зависимости для отожженных и неотожженных пленок блок-сополимеров стирола и изопрена представлены на рис. 9.20; из этих зависимостей следует, что t равно 1,9—2,2 нм.

Д. Рассеяние смесями, содержащими кристаллические компоненты

Кристаллизация одного или обоих компонентов смеси обуславливает дополнительное рассеяние света вследствие различия плотностей и анизотропии кристаллических и аморфных областей. При высоких концентрациях кристаллизующегося полимерного компонента характер рассеяния смесью определяется в основном морфологией этого полимера. Так, в рассеяние света смесью ПВХ—ПКЛ, содержащей более 50% ПКЛ, основной вклад вносит рассеяние сферолитами ПКЛ. Картина

рассеяния от образца такой смеси, расположенного между скрещенными поляроидами (H_v -поляризация), имеет вид «четырёхлепесткового цветка», характерный для картин рассеяния света сферолитами (см. рис. 9.2). Такие картины рассеяния могут быть проанализированы на основании упрощенной модели рассеяния света анизотропными сферами. Согласно работам [15, 42], выражение для интенсивности рассеянного света при H_v -поляризации имеет вид

$$I_{H_v} = K \{B_{\text{сф}}(n_r - n_t)(\sin \mu)(\cos \mu)(3/U^3)[4 \sin U - U \cos U - 3 \text{Si}(U)]\}^2, \quad (95)$$

где

$$U = 4\pi(R_{\text{сф}}/\lambda) \sin(\theta/2). \quad (96)$$

В уравнении (95) через $B_{\text{сф}}$ обозначен объем сферолита радиусом $R_{\text{сф}}$, равный $[4/3 \pi R_{\text{сф}}^3]$. Показатели преломления в радиальном и тангенциальном направлениях обозначены как n_r и n_t . Углы рассеяния θ и μ указаны на рис. 9.2. Согласно уравнению (95), максимум интенсивности расположен при $\mu = 45^\circ$ и θ_{max} , определяемом из уравнения

$$U_{\text{max}} = 4,1 = 4\pi(R_{\text{сф}}/\lambda) \sin(\theta_{\text{max}}/2). \quad (97)$$

Это уравнение может быть также использовано для вычисления $R_{\text{сф}}$ на основании экспериментально определенного θ_{max} .

Количественный анализ полученных картин рассеяния света, часть из которых представлена на рис. 9.21, показал, что при содержании ПКЛ от 0 до 50% размер сферолитов в смеси мало зависит от ее состава. Интенсивность рассеяния уменьшалась при увеличении содержания ПВХ, главным образом вследствие уменьшения степени кристалличности сферолитов, которое в свою очередь приводило к уменьшению разности $(n_r - n_t)$, поскольку с достаточно хорошим приближением соблюдается следующее соотношение:

$$(n_r - n_t) = (\phi_c)_{\text{сф}}(f_c)_{\text{сф}} \Delta_c^0, \quad (98)$$

где $(\phi_c)_{\text{сф}}$ — степень кристалличности сферолитов, $(f_c)_{\text{сф}}$ — степень ориентации кристаллитов в направлении радиуса сферолита, а Δ_c^0 — величина двойного лучепреломления кристаллитов. В то время как анализ рассеяния света позволяет охарактеризовать в общем надмолекулярную структуру полимера, анализ рассеяния рентгеновских лучей, обладающих меньшей длиной волны, позволяет установить характер расположения кристаллитов внутри сферолитов. На малоугловых рентгенограммах ПКЛ имеется максимум, соответствующий периоду идентичности в расположении чередующихся кристаллических и аморфных областей ПКЛ. При увеличении содержания ПВХ период идентичности, как вид-

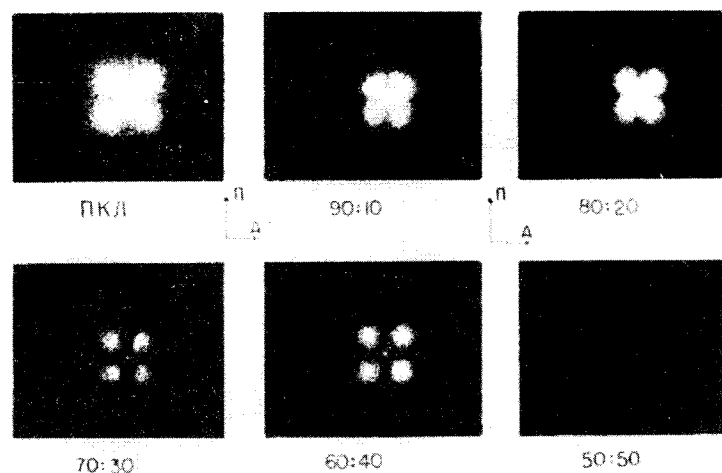


Рис. 9.21. H_v -Картини рассеянного света (при скрещенных поляризаторе и анализаторе) для смесей ПКЛ—ПВХ различного состава [35].

но из рис. 9.22, увеличивается, и это увеличение в большой степени связано с внедрением ПВХ в аморфные области между кристаллическими ламелями ПКЛ. Из данных рис. 9.22 также видно, что при увеличении содержания ПВХ толщина ламелей увеличивается лишь незначительно, а линейная кристалличность и отношение толщины ламелей к периоду идентичности значительно уменьшаются.

Рассматриваемую полимерную смесь можно представить как трехфазную систему, состоящую из кристаллической фазы ПКЛ и двух аморфных фаз. В случае трехфазной системы уравнение (77) принимает вид

$$\bar{\eta}^2 = (n_1 - n_2)^2 \phi_1 \phi_2 + (n_1 - n_3)^2 \phi_1 \phi_3 + (n_2 - n_3)^2 \phi_2 \phi_3. \quad (99)$$

Сравнение значений $\bar{\eta}^2$, вычисленных исходя из экспериментальных данных, со значениями $\bar{\eta}^2$, рассчитанными по уравнению (99) в предположении несовместимости ПКЛ и ПВХ, показало, что последние значения являются слишком большими. В то же время расчетные значения $\bar{\eta}^2$ были слишком малы, если исходили из предположения о полной совместимости компонентов в аморфных областях и рассматривали аморфные области как одну фазу с электронной плотностью, промежуточной между электронными плотностями ПКЛ и ПВХ. Расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями $\bar{\eta}^2$ можно устранить, если предположить существование двух смешанных по составу аморфных фаз или соответствующего переходного слоя между аморфными фазами.

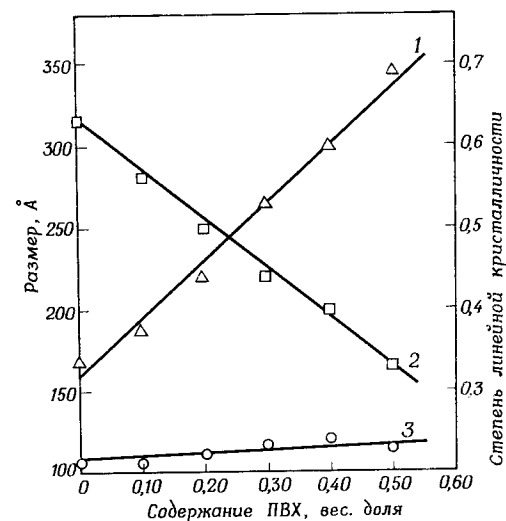


Рис. 9.22. Зависимость периода идентичности (большого периода), толщины кристаллов и степени линейной кристалличности в смесях ПВХ—ПКЛ от их состава [35].

1 — большой период; 2 — степень кристалличности; 3 — толщина кристалла

Смесь частично кристаллического поливинилиденхлорида (ПВФ₂) и аморфного полиметилметакрилата (ПММА) исследовали Ниши и Уэнг [43]. Как и смесь ПВХ—ПКЛ, эта система была частично кристаллической при содержании кристаллизующегося компонента более 50%. Кристаллиты образовывали сферолиты, занимающие здесь объем смеси [44]. Это, как и в случае смеси ПВХ—ПКЛ, указывало на включение ПММА в сферолиты и наиболее вероятно в межламелярные области. Уменьшение температуры плавления кристаллитов ПВФ₂ в смесях можно рассматривать как свидетельство совместимости полимеров в аморфной фазе.

Аналогичные результаты были получены Эндрюсом [45] при исследовании смеси *цис*- и *транс*-1,4-полиизопрена (*транс*-изомер — кристаллизующийся компонент). Наблюдаемую зависимость температуры стеклования $T_{ст}$ аморфной фазы от состава смеси можно было объяснить совместимостью компонентов.

Вениг и др. [46] исследовали промышленные смеси норил, являющиеся смесями поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) с изотактическим и атактическим полистиролом (ПС) [46, 48]. При содержании изо-ПС в смеси не менее 50% его можно закристаллизовать термостатированием смеси при соответствующих температурах. Кристаллизация

изо-ПС протекала с образованием сферолитов, содержащих ПФО в межламелярных областях. При содержании ПФО более 30% сферолиты уже не заполняли весь объем смеси. Наблюдаемое увеличение расстояния между ламелями при увеличении содержания в смеси ПФО соответствовало объему ПФО, входящего в аморфные прослойки между ламелями изо-ПС. В атмосфере паров бутанона-2 ПФО также был способен кристаллизоваться.

Недавно были исследованы кристаллические смеси полиэтилентерефталата (ПЭТ) и полибутилентерефталата (ПБТ) [49]. В смесях, обогащенных ПЭТ или ПБТ, сферолиты компонента, присутствующего в избытке, заполняют весь объем, а второй компонент находится в аморфных межламелярных прослойках. При приблизительно равном содержании ПЭТ и ПБТ смеси имеют несферолитную кристаллическую структуру.

Е. Рассеяние, обусловленное анизотропией

Рассмотренное в предыдущем разделе рассеяние света полимерами со сферолитной кристаллической структурой служит примером рассеяния, обусловленного главным образом не флуктуациями плотности, а флуктуациями анизотропии вследствие различия показателей преломления в радиальном и тангенциальном направлениях сферолита. Такое рассеяние представляет собой частный случай общего явления рассеяния, обусловленного наряду с колебаниями плотности или среднего показателя преломления среды также колебаниями анизотропии или ориентации оптической оси оптически анизотропных областей. Последние флуктуации могут возникать в результате взаимосвязанной ориентации анизотропных молекул или их агрегатов, а также быть следствием анизотропии формы или неоднородных внутренних напряжений.

Анализируя рассеяние света в анизотропной среде, необходимо учитывать, что поляризуемость, входящая в уравнение (1), является тензором. В связи с этим скалярная поляризуемость в уравнении (30) также должна быть заменена на тензор поляризуемости. Можно показать, что при рассеянии поляризованного света под не слишком большим углом выражение для эффективной поляризуемости в уравнении (30) имеет вид

$$|\alpha(\mathbf{r})| = (\mathbf{m} \cdot \mathbf{O})/|\mathbf{E}|, \quad (100)$$

где \mathbf{m} — индуцированный дипольный момент, равный

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}) \{ [\mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}] \mathbf{a}(\mathbf{r}) + \alpha_2(\mathbf{r}) \mathbf{E} \}, \quad (101)$$

здесь $\delta(\mathbf{r})$ — анизотропия элемента объема (положение которого определяется вектором \mathbf{r}), равная

$$\delta(\mathbf{r}) = \alpha_1(\mathbf{r}) - \alpha_2(\mathbf{r}), \quad (102)$$

где $\alpha_1(\mathbf{r})$ и $\alpha_2(\mathbf{r})$ — главные поляризуемости, направленные параллельно и перпендикулярно оптической оси, которая расположена в направлении единичного вектора $\mathbf{a}(\mathbf{r})$. Уравнение (100) предполагает цилиндрическую симметрию поляризуемости. Параметр \mathbf{O} представляет собой единичный вектор в направлении поляризации рассеянного света, прошедшего через анализатор.

При выводе уравнения (95) предполагалось, что главная ось расположена вдоль радиуса сферолита $[\mathbf{a}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}/r]$ или перпендикулярна ей (при произвольном азимутальном угле) [15].

При описании рассеяния, вызванного существованием внутренних напряжений в полимере, можно принять, что локальная анизотропия связана с локальным напряжением соотношением

$$\delta(\mathbf{r}) = C\sigma(\mathbf{r}), \quad (103)$$

где C — коэффициент фотоупругости. Такое допущение сделал Гольдштейн [50] при расчете рассеяния, обусловленного внутренними напряжениями около пустот в стеклах, образовавшихся вследствие их радиационного разрушения. Анализ такого рассеяния, связанного с существованием в полимерах пустот и включений, был проведен Уиллесом и Стейном [51], Пико и др. [52], а также Онг и Стейн [53] проверили возможность применения этих теорий для описания рассеяния света, обусловленного напряжениями, возникающими около стеклянных сфер в резинах при набухании и растяжении последних. Такое рассеяние можно рассматривать как модель рассеяния света, вызванного наличием напряжения вокруг доменов фаз в многофазных системах.

Статистическая теория рассеяния света на флуктуациях анизотропии была впервые развита Гольдштейном и Михалекком [54] и затем представлена в более простом виде Стейном и Уилсоном [55]. Эта теория приводит к выражениям для отношения Рэлея при скрещенном и параллельном положениях анализатора и поляризатора (при H_v - и V_v -поляризации), аналогичным уравнению (53):

$$\mathcal{R}_{H_v} = 4\pi \left(\frac{\omega^4}{c^4} \right) (\sin^2 \psi) (1/15) \bar{\delta}^2 \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \quad (104)$$

и

$$\mathcal{R}_{V_v} = 4\pi \left(\frac{\omega^4}{c^4} \right) \sin^2 \psi \left\{ \bar{\eta}^2 \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr + (4/45) \bar{\delta}^2 \int_0^\infty f(r) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \right\}. \quad (105)$$

Здесь $\bar{\delta}^2$ — означает средний квадрат анизотропии и $f(r)$ — корреляционную функцию ориентаций, которая определяется следующим образом:

$$f(r) = [3\langle \mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \rangle_r^2 - 1]/2, \quad (106)$$

где \mathbf{a}_1 и \mathbf{a}_2 — единичные векторы вдоль оптических осей двух элементов объема, находящихся на расстоянии r . Подобно $\gamma(r)$, функция $f(r)$ равна единице при $r=0$ и уменьшается до нуля при увеличении r по закону, определенному размером и формой областей со взаимосвязанной анизотропией. Для многих систем эта функция может быть представлена в виде эмпирической экспоненциальной функции.

В случае изотропных систем, где $\delta^2 = 0$, $\mathcal{R}_H = 0$ и \mathcal{R}_V приводится к уравнению Дебая — Бики (53). Как видно, на \mathcal{R}_H влияют флуктуации анизотропий и ее зависимость от угла рассеяния определяется типом функции $f(r)$. Последняя может быть определена при помощи фурье-преобразования \mathcal{R}_H .

Из уравнений (104) и (105) следует, что

$$\mathcal{R}_{V_v} - \frac{4}{3}\mathcal{R}_{H_v} = 4\pi \left(\frac{\omega^4}{c^4} \right) (\sin^2 \psi) \overline{\eta^2} \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \quad (107)$$

и, таким образом, $\gamma(r)$ может быть определена при помощи фурье-преобразования ($\mathcal{R}_{V_v} - \frac{4}{3}\mathcal{R}_{H_v}$).

Следует заметить, что, согласно теории Стейна — Уилсона, рассеяние происходит симметрично относительно падающего луча (не зависит от азимутального угла). Это является следствием предположения о «статистическом характере корреляции ориентаций», при котором вероятность параллельного расположения оптических осей определяется только расстоянием между ними, но не зависит от угла между векторами \mathbf{a} и \mathbf{r} и при котором соответственно области с коррелированным расположением оптических осей обладают сферической симметрией. Более общие теории, например теории Гольдштейна и Михалека [54] или Эрхардта и др. [56], рассматривают общие виды корреляции, и, согласно им, рассеяние зависит от азимутального угла.

Статистическая теория связывает мутность образцов с существованием анизотропных областей, которые возникают вследствие 1) скоррелированного расположения системы кристаллов, 2) статистически распределенных внутренних напряжений и 3) появления двойного лучепреломления в результате скоррелированного расположения доменов анизотропной формы. Рассеяние, обусловленное последней причиной, наблюдали Уиллес и Стейн [51] в трехблочных сополимерах стирола и бутадиена. В этих сополимерах полистирольные цилиндрические домены или ламели имели размеры порядка нескольких десятков нанометров, т.е. были слишком малы, чтобы рассеивать свет, и поэтому каждый в отдельности домен являлся изотропным. В то же время было обнаружено заметное рассеяние света при скрещенных поляризаторе и анализаторе, указывающее на существование неоднородностей размером порядка нескольких сотен нанометров. Льюисом и Прайсом [57] было установлено, что такие неоднородности в виде зерен образованы локально параллельными доменами, хотя сами зерна расположены бес-

порядочно относительно друг друга, что обуславливает макроскопическую изотропность образцов. Параллельное расположение доменов приводит к анизотропии формы микрообластей, направление оптических осей в которых совпадает с направлением ориентации доменов [58]. Вследствие указанных обстоятельств может происходить рассеяние, описываемое теорией Стейна — Уилсона. Функция корреляции ориентаций в этом случае характеризует корреляцию ориентаций доменов в зернах [59]. По этой причине такие сополимеры рассеивают свет, несмотря на то что размеры доменов значительно меньше, чем длина волны света. По-видимому, подобное рассеяние может наблюдаться в смесях полимеров, в которых существует локальная корреляция в ориентации доменов.

IV. ДРУГИЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ

А. Двойное лучепреломление

Величина двойного лучепреломления многокомпонентной системы может быть представлена в виде суммы соответствующих вкладов от отдельных компонентов

$$\Delta = \sum_i \phi_i f_i \Delta_i^0 + \Delta_\phi, \quad (108)$$

где ϕ_i — объемная доля компонента i , f_i — функция ориентации, а Δ_i^0 — величина двойного лучепреломления компонента. Двойное лучепреломление формы, обусловленное анизотропией формы домена, Δ_ϕ , пренебрежимо мало, если компоненты совместимы, но может быть существенным при разделении смеси на фазы. Оно зависит от характера изменения электромагнитного поля волны света при прохождении ее через границу раздела фаз, от квадрата разности коэффициентов преломления фаз, от формы фазового домена и от его ориентации. Так, согласно Вайнеру [60], в случае разбавленной дисперсии частиц в виде длинных цилиндров, имеющих показатель преломления n_2 и присутствующих в концентрации ϕ_2 объемных долей в среде с показателем преломления n ,

$$\Delta_\phi = [\phi_1 \phi_2 (n_1^2 - n_2^2)] / \{2 n_a [(\phi_1 + 1)n_2^2 + \phi_2 n_1^2]\}, \quad (109)$$

где $n_a = \phi_1 n_1^2 + \phi_2 n_2^2$. Справедливость этого уравнения была недавно подтверждена Фолксом и Келлером [58] при исследовании экструдированных блок-сополимеров стирола и бутадиена, структура которых может быть представлена как каучуковая матрица с распределенными в ней ориентированными цилиндрическими полистирольными доменами. Используя уравнение (109), Германс впервые обнаружил двойное лучепреломление формы в кристаллических полимерах [61], а Бетелхайм и Стейн [62] при изучении набухших кристаллических полимеров в рас-

творителях с различными показателями преломления установили, что зависимость общего двойного лучепреломления от показателя преломления растворителя имеет вид параболы с максимумом, соответствующим $\Delta_f = 0$. Последними авторами было также показано, что при относительно небольшом различии показателей преломления кристаллических и аморфных областей вклад Δ_f в общее двойное лучепреломление невелик (5—10%). Однако при большом различии показателей преломления двух фаз, которое может наблюдаться в блок-сополимерах и смесях полимеров, этот вклад становится заметным.

Для каучукообразных гомополимеров величина двойного лучепреломления, согласно теориям Куна и Грюна [63], а также Тре-лоара [64], пропорциональна коэффициенту фотоупругости, который равен

$$C = (2/45)[(n^2 + 2)^2/nkT](b_1 - b_2)_{\text{сег}}, \quad (110)$$

где $(b_1 - b_2)_{\text{сег}}$ — разность главных поляризуемостей статистического сегмента цепи. Более поздние теории, например теория Флори [65], связывают величину двойного лучепреломления с поляризуемостью связей, с геометрией макромолекулы и с величиной потенциальных барьеров вращения вокруг связей. Хотя теория двойного лучепреломления была первоначально развита для полимерных сеток, Рид [66] показал, что она применима и к несшитым аморфным каучукам.

В соответствии с этой теорией уравнение (108) для смесей можно записать в следующем виде:

$$\Delta = \sum_i \phi_i C_i \sigma_i + \Delta_f, \quad (111)$$

где C_i и σ_i обозначают коэффициент фотоупругости и напряжение для компонента i . Напряжение σ_i можно выразить следующим образом:

$$\sigma_i = \kappa_i \sigma, \quad (112)$$

где κ_i — фактор концентрации напряжения для i -го компонента, который зависит от степени гомогенности и геометрии микрообластей. Учитывая это, можно записать [67—69]

$$\Delta = [\sum \phi_i C_i \kappa_i] \sigma + \Delta_f. \quad (113)$$

Если пренебречь величиной Δ_f , то уравнение (113) приобретает вид

$$\Delta = \bar{C} \sigma, \quad (114)$$

где \bar{C} — средний коэффициент фотоупругости смеси, определяемый соотношением

$$\bar{C} = \sum \phi_i C_i \kappa_i. \quad (115)$$

Для описания двухкомпонентных систем Ливингстон и Браун [68] ввели параметр r , характеризующий соотношение напряжений в двух фазах:

$$r = \sigma_1 / \sigma_2. \quad (116)$$

Если предположить, что вклад напряжений в отдельных фазах в общее напряжение пропорционален их объемной доле, то

$$\sigma = \phi_1 \sigma_1 + \phi_2 \sigma_2. \quad (117)$$

Комбинирование уравнений (116) и (117) с (115) приводит к выражению

$$r = (\bar{C} - C_2)/(C_1 - \bar{C})(\phi_2/\phi_1), \quad (118)$$

из которого следует, что определение \bar{C} для смесей различных составов позволяет охарактеризовать r .

Последнее уравнение было использовано для анализа поведения смесей несовместимых бутадиен-стирольных каучуков (БСК), содержащих 16 и 60 вес.% стирольных звеньев. Кривые зависимости величины двойного лучепреломления от напряжения для смесей различного состава приведены на рис. 9.23. Значения \bar{C} были вычислены исходя из наклона этих прямых. Зависимость \bar{C} от состава представлена на рис. 9.24. Приведенная зависимость находится в соответствии с уравнением (118) при

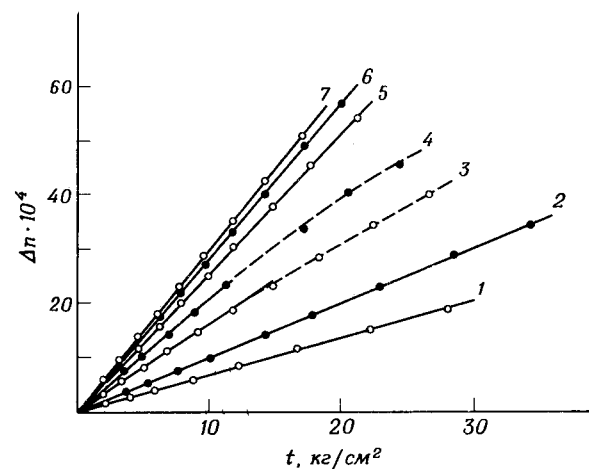


Рис. 9.23. Зависимость величины двойного лучепреломления Δn от напряжения t для смесей бутадиен-стирольных каучуков, содержащих 16 и 50% стирольных звеньев [68].

Содержание в смеси каучука с 16% стирольных звеньев, об. %: 1) 0; 2) 10; 3) 30; 4) 50; 5) 70; 6) 90; 7) 100.

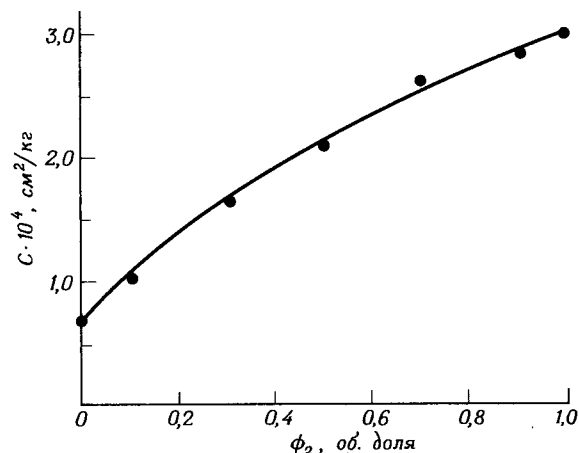


Рис. 9.24. Зависимость коэффициента фотоупругости C от объемной доли ϕ_2 бутадиен-стирольного каучука, содержащего 16% стирольных звеньев, в смеси его с аналогичным каучуком, содержащим 50% стирольных звеньев [68].

$r = 0,621$. Это означает, что нагрузка неравномерно распределяется между фазами.

На рис. 9.25 приведена также концентрационная зависимость коэффициента фотоупругости для смесей СБК, содержащих 16 и 23,5% стирольных звеньев. В этом случае прямая описывается уравнением (118) с $r = 1$, что свидетельствует о том, что при совместности компонентов

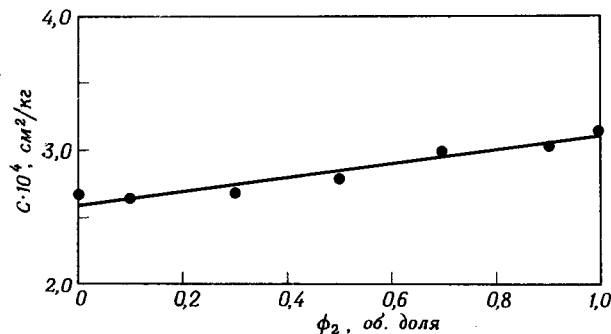


Рис. 9.25. Зависимость коэффициента фотоупругости C от объемной доли ϕ_2 бутадиен-стирольного каучука, содержащего 16% стирольных звеньев, в смеси его с аналогичным каучуком, содержащим 23,5% стирольных звеньев [68].

нагрузка на них распределяется равномерно. Действительно, в этом случае

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 \quad (119)$$

и поэтому $\kappa_1 = \kappa_2 = 1$. Соответственно из уравнения (115) следует, что

$$\bar{C} = \phi_1 C_1 + \phi_2 C_2, \quad (120)$$

т.е. что средний коэффициент фотоупругости является линейной функцией состава.

Фукудой с сотр. [70] было показано, что аналогичная зависимость наблюдается для сеток, полученных совместной вулканизацией смеси *цис*- и *транс*-1,4-полибутадиена. Однако в случае сополимеров следует ожидать отклонения от линейной зависимости. Теоретически этот вопрос был рассмотрен Шиндо и Стейном [71], которые, распространив теорию Куна и Грюна на полимерные цепи, состоящие из N_1 и N_2 сегментов двух типов с длиной L_1 и L_2 , получили следующее выражение для \bar{C} :

$$\bar{C} = (N_1 C_1 L_1^2 + N_2 C_2 L_2^2) / (N_1 L_1^2 + N_2 L_2^2), \quad (121)$$

согласно которому \bar{C} — нелинейная функция N , за исключением случая, когда $L_1 = L_2$. Такая зависимость является следствием того, что более жесткие сегменты цепи (имеющие большую длину L) ориентируются при растяжении в большей степени, чем более гибкие, и поэтому вклад в величину коэффициента фотоупругости от жестких сегментов больше. Справедливость уравнения (121) была продемонстрирована при исследовании частично дегидрохлорированного поливинилхлорида [72].

В случае смесей несовместимых полимеров и двухфазных блок-сополимеров значения κ_1 и κ_2 зависят от морфологии образца, которая в свою очередь определяется условиями их получения. Так, Хендерсон с сотр. [67] показал, что зависимость величины двойного лучепреломления в блок-сополимерах полистирол—полибутадиен—полистирол (СБС) от напряжения очень сильно отличается от линейной и на ее форму влияет, как это видно из рис. 9.26, тип растворителя, который использовали для получения пленок. Это отклонение от линейности было объяснено зависимостью κ от напряжения и типа растворителя.

Уиллес и Стейн [69] исследовали релаксацию двойного лучепреломления и напряжения в таких же сополимерах и обнаружили, что коэффициент фотоупругости остается постоянным во времени для пленок, полученных из толуольного раствора СБС (рис. 9.27), но сильно зависит от времени у пленок, сформованных из растворов сополимера в метилэтилкетоне (рис. 9.28). Наблюдаемые зависимости были объяснены тем, что в уравнении

$$\bar{C} = \phi_C C_C \kappa_C + \phi_B C_B \kappa_B, \quad (122)$$

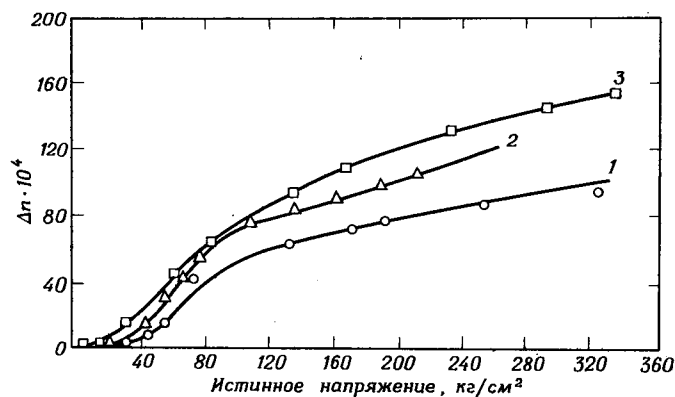


Рис. 9.26. Зависимость величины двойного лучепреломления от напряжения в пленках трехблочного СБС-сополимера, полученных из различных растворителей. Сополимер содержал 36% стирольных звеньев [67].

Растворитель: 1 — метилэтилкетон; 2 — толуол; 3 — гептан.

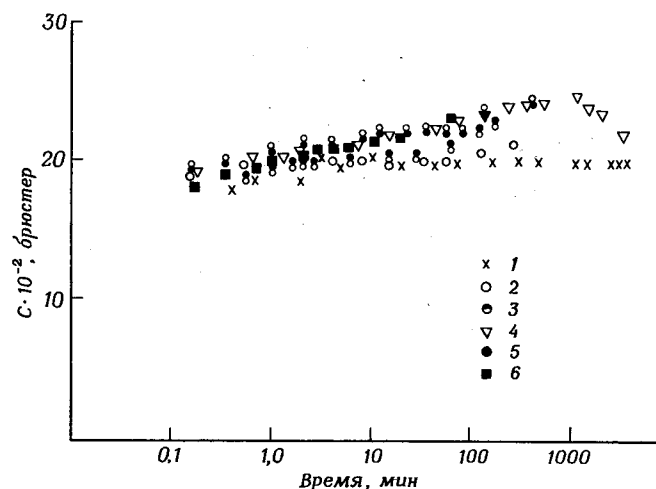


Рис. 9.27. Временная зависимость коэффициента фотоупругости C для пленок СБС-сополимера (кратона 101), полученных из толуольного раствора, при различных температурах [69]. (1 брьюстер = 10^{-6} см²/кг.)

Температура, °C: 1) 24; 2) 35; 3) 41; 4) 51; 5) 63; 6) 74.

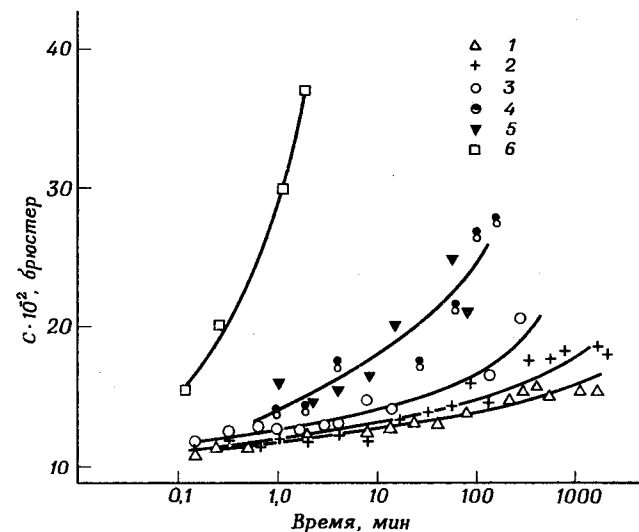


Рис. 9.28. Временная зависимость коэффициента фотоупругости C для пленок СБС-сополимера (кратона 101), полученного из раствора в метилэтилкетоне, при различных температурах [69]. (1 брьюстер = 10^{-6} см²/кг.)

Температура, °C: 1) 31; 2) 48; 3) 59; 4) 71; 5) 75; 6) 85.

где индексы С и Б использованы для обозначения полистирольной и полибутадиеновой фаз, $\chi_C \approx 0$, $\chi_B = 1$ и $C = f_B C_B$ для пленки, полученной из толуольного раствора, так как полибутадиеновая фаза является непрерывной. Однако, когда растворителем служит метилэтилкетон, обе фазы являются, по-видимому, непрерывными и поэтому значения χ отличны от нуля и изменяются во времени.

Б. Инфракрасный дихроизм

Интерпретация двойного лучепреломления часто бывает неоднозначной вследствие одновременной зависимости этого параметра от ориентации обеих фаз, как это видно из уравнения (108). В то же время исследование инфракрасного дихроизма предоставляет потенциальную возможность для определения ориентации любой фазы, поскольку для каждой фазы можно выбрать свою характеристическую полосу поглощения в инфракрасной области. Обозначим через D_i дихроизм фазы i , тогда уравнение (11) можно записать следующим образом:

$$(D_i - 1)/(D_i + 2) = f_i \quad (123)$$

где f_i — функция ориентации моментов перехода исследуемой связи в i -й фазе.

Такой подход обычно используют для изучения структуры кристаллических полимеров, исследуя дихроизм тех полос поглощения аморфной и кристаллической фаз, которые позволяют охарактеризовать ориентацию этих фаз. Юмура и др. [75] исследовали подобным образом иономеры типа сарлина, которые являются сополимерами этилена, метакриловой кислоты и ее солей. Оказалось возможным проанализировать изменение дихроизма полосы поглощения при 720 см^{-1} , связанной с колебаниями в этиленовом звене, и полосы поглощения при 1700 см^{-1} , обусловленной колебаниями карбонильной группы в кислотном метакриловом звене. На рис. 9.29 сопоставлены зависимости дихроизма различных полос поглощения от степени растяжения для указанных сополимеров при 40°C . Таким способом удается установить различие в ориентации двух разных звеньев в сополимере и исследовать изменение ориентации при изменении температуры и степени ионизации.

Рассматриваемый метод был применен Купером с сотр. [76] при подробном исследовании полиуретановых сополимеров, об ориентации жестких и гибких сегментов в которых судили по дихроизму полос поглощения, связанных с колебаниями NH- и CH-групп. Полученные результаты были сопоставлены с результатами исследования двойного лучепреломления в тех же сополимерах [77, 78].

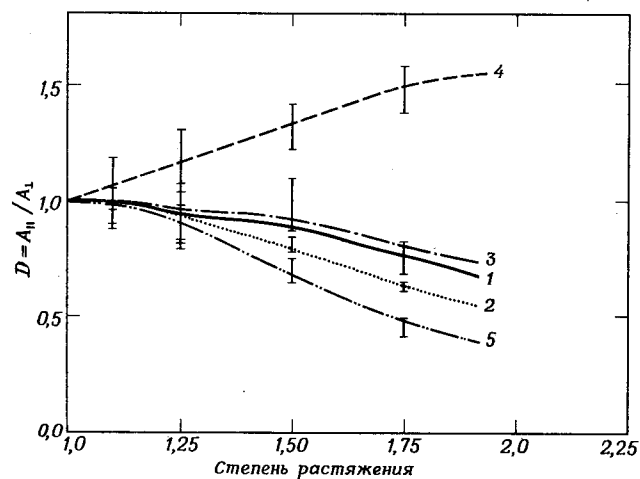


Рис. 9.29. Зависимость ИК-дихроизма различных полос поглощения сополимерной кислоты от степени растяжения при 40°C [75].

Полоса поглощения, см^{-1} : 1) 1700; 2) 1470; 3) 1263; 4) 935; 5) 720.

Для исследования полимерных смесей этот метод использовался мало. Оноги с сотр. [79] изучали механизм деформации смесей полипропилена (ПП) с каучукообразным сополимером этилена и пропилена (ЭП-сополимер), используя полосу поглощения при 720 см^{-1} (этиленовые звенья в ЭП-сополимерах) и полосу поглощения 998 см^{-1} (кристаллическая фаза полипропилена). Типичные результаты представлены на рис. 9.30. Они показывают, как изменяется ориентация оси с кристаллов ПП при увеличении деформации для смесей различного состава. При высоком содержании ПП значение функции ориентации резко повышается с увеличением деформации в области предела упругости, достигая величины, близкой к единице. При возрастании содержания ЭП-сополимера в смеси ориентация ПП увеличивалась с деформацией в меньшей степени, а при содержании ПП менее 0,4 увеличение ориентации было незначительным. Значение функции ориентации ЭП-сополимера близко к нулю при всех деформациях и составах. Полученные данные были интерпретированы с точки зрения образования непрерывной фазы полипропилена при его объемном содержании выше $\sim 0,5$. При более низком содержании ПП его кристаллы, по-видимому, распределены в непрерывной фазе мягкой матрицы ЭП-сополимера и поэтому слабо ориентируются.

Недавно Купером [80] были опубликованы результаты исследова-

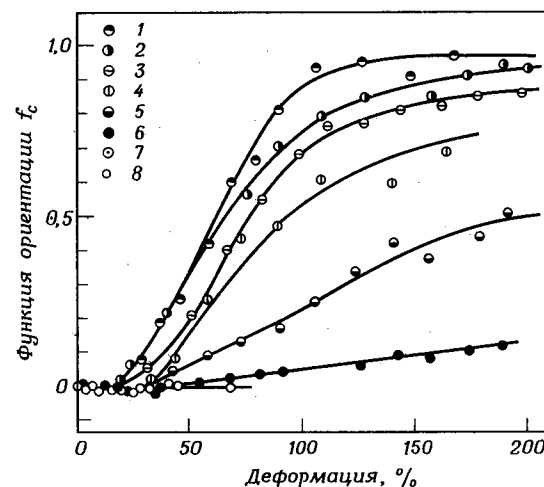


Рис. 9.30. Зависимость значения функций ориентации оси с кристаллов полипропилена от деформации для смесей ПП—ЭПК различного состава [75].

Состав смесей ПП—ЭПК: 1) 10:0; 2) 9:1; 3) 8:2; 4) 7:3; 5) 6:4; 6) 5:5; 7) 4:6; 8) 3:7.

ния относительной ориентации компонентов в смесях ПКЛ—ПВХ путем измерения дихроизма ИК-полос поглощения, соответствующих указанным компонентам. Одинаковая ориентация компонентов подтвердила предположение о совместимости компонентов.

Готох с сотр. [81] судили на основании инфракрасного дихроизма об относительной ориентации ПВХ и молекул пластификаторов—диоктилфталата (ДОФ) и диэтилфталата (ДЭФ). Было обнаружено, что при содержании ДОФ менее 15% его молекулы ориентируются при растяжении вместе с молекулами ПВХ, будучи, по-видимому, связанными с ними; однако при содержании ДОФ более 15% его молекулы ориентируются слабо. Это указывает на свободное распределение избыточного количества ДОФ в матрице ПВХ.

Фолкс и Келлер [58] изучали ориентацию полистирольных и полибутадиеновых доменов в растянутых трехблочных сополимерах на основании данных по инфракрасному дихроизму. Они обнаружили, что ориентация происходит в пренебрежимо малой степени. Полученные данные находятся в соответствии с рассмотренным выше выводом о том, что наблюдаемое двойное лучепреломление в этих системах обусловлено анизотропией формы доменов, а не ориентацией макромолекул.

В. Поляризация в спектрах комбинационного рассеяния

В принципе исследование поляризации в спектрах комбинационного рассеяния может предоставить информацию об ориентации каждого компонента в отдельности, как и исследование инфракрасного дихроизма. Однако этот метод мало использовали для изучения полимерных смесей в основном вследствие сильного рэлеевского рассеяния, обусловленного гетерогенностью смесей. Метод комбинационного рассеяния имеет, по-видимому, некоторое преимущество перед исследованием инфракрасного дихроизма, состоящее в том, что в этом случае используют небольшие по размеру образцы достаточной толщины и не очень тонкие пленки, которые приходится использовать при ИК-спектроскопических исследованиях.

В. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование оптических свойств смесей представляет интерес по нескольким причинам. Прежде всего, исследование мутности смесей позволяет выяснить факторы, обуславливающие рассеяние света, и тем самым найти способы получения смесей с очень высокими оптическими свойствами. Далее, совместный анализ рассеяния света и рентгеновских лучей дает возможность получить информацию о морфологии смесей (о размерах и форме доменов фаз, а также о различии показателей преломления и электронных плотностей отдельных фаз). И, наконец, ис-

следование двойного лучепреломления и инфракрасного дихроизма позволяет изучать механизм деформации смесей, который зависит от их морфологии.

ЛИТЕРАТУРА

- 1a. Kakudo M., Kasai N., X-Ray Diffraction by Polymers, Fig. 1., American Elsevier, New York, 1972.
2. Denbigh K. G., Phil. Mag., **33**, 92, 215, 521 (1927).
3. Rowell R. L., Stein R. S., J. Chem. Phys., **47**, 2985 (1967).
4. Hong S. D., Chang C., Stein R. S., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **13**, 1447 (1975).
5. Stein R. S., Norris F. H., J. Polym. Sci., **21**, 381 (1956).
6. Hermans P. H., Platzek P., Kolloid Z., **88**, 68 (1939).
7. Fraser R. D. B., J. Chem. Phys., **21**, 1511 (1953).
8. Nishijima Y., Onogi Y., Asai T., Rep. Progr. Polym. Phys. Jpn., **8**, 131 (1965).
- 9a. Bower D. I., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **10**, 2135 (1972).
- 9b. Samuels R. J., Hercules Chem., No. 56, p. 14, Fig. 4 (1968).
- 9v. Zimm B. H., Stein R. S., Doty P., Polym. Bull., **1**, 90, Fig. 10 (1945).
10. Van de Hulst H. C., Light Scattering by Small Particles, Wiley, New York, 1957.
11. Kerker M., The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation, Academic Press, New York, 1969.
12. Heller W., J. Chem. Phys., **1965**, 1609.
13. Guinier A., Fournet G., Small Angle Scattering of X-Rays, Chapter 2, Wiley, New York, 1955.
14. Sturgill D. T., Advances in Nucleation and Crystallization in Glasses, L. L. Hench, S. W. Freiman, eds., Amer. Ceram. Soc., Spec. Publ., No. 5, 33 (1972).
15. Stein R. S., Rhodes M. B., J. Appl. Phys., **31**, 1873 (1960).
16. Stein R. S., Rhodes M. B., J. Polym. Sci., **A-27**, 1539 (1969).
17. Roess L. C., Schull C. G., J. Appl. Phys., **18**, 308 (1947).
18. Inoue T., Ishihara H., Kawai H., Ito Y., Kato K., Proc. Int. Conf. Mech. Behavior Mater., 1971, Vol. III, p. 419. Soc. Mater. Sci., Japan, 1972.
19. Inoue T., Moritani M., Hashimoto T., Kawai H., Macromolecules, **4**, 500 (1971).
20. Duplessix R., Picot C., Benoit H., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., **9**, 321 (1971).
21. Conaghan B. F., Rosen S. L., Polym. Eng. Sci., **12**, 134 (1972).
22. Conaghan B. F., Rosen S. L., SPE Tech. Papers, **22**, 225 (1974).
23. Moore D. M., Bryant D., Latimer P., J. Opt. Soc. Amer., **58**, 281 (1968).
24. Robillard F., Patitsas A. J., Can. J. Phys., **52**, 1571 (1974).
25. Levit A. B., Rowell R. L., J. Colloid Interface Sci., **50**, 162 (1975).
26. Woodward D. H., J. Opt. Soc. Amer., **54**, 1325 (1964).
27. Debye P., Bueche A. M., J. Appl. Phys., **20**, 518 (1949).
28. Debye P., Anderson H. R., Brumberger H., J. Appl. Phys., **28**, 679 (1957).
29. Yuen H. K., Kinsinger J. B., Macromolecules, **7**, 329 (1974).
30. Kratky O., Pure Appl. Chem., **12**, 483 (1966).
31. Caulfield D., Yao Y. F., Ullman R., in: "X-Ray and Electron Methods of Analysis", Chapter VII, Plenum, New York, 1968.

32. Visconti S., Marchessault R. H., *Macromolecules*, **7**, 913 (1974).
33. Moritani M., Inoue T., Motegi M., Kawai H., *Macromolecules*, **3**, 433 (1970).
34. Blundell D. J., Longman G. W., Wignall G. D., Bowden M. J., *Polymer*, **15**, 33 (1974).
35. Khambatta F. H., Warner F., Russell T., Stein R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1391 (1976).
36. Vonk C. G., *J. Appl. Crystallogr.*, **6**, 81 (1973).
37. Bonart R., Müller E. H., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B10**, 177, 345 (1974).
38. Hashimoto T., Nagatoshi K., Todo A., Hasegawa H., Kawai H., *Macromolecules*, **7**, 364 (1974).
39. Blundell D. J., *Acta. Crystallogr. Ser.*, **A26**, 472, 476 (1970).
40. Porod G., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **124**(2), 83(1951); **125**(1), 51(1952); **125**(2), 108(1952).
41. Hashimoto T., Todo A., Itoi H., Kawai H., to be published.
42. Stein R. S., in: "Structure and Properties of Polymer Films", R. W. Lenz and R. S. Stein, eds., Plenum, New York, 1973.
43. Nishi T., Wang T. T., *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
44. Wang T. T., private communication (1976).
45. Andrews E. H., private communication (1976).
46. Wenig W., Hammel R., MacKnight W. J., and Karasz F., *Macromolecules*, **9**, 253 (1976).
47. Hammel R., MacKnight W. J., Karasz F. E., *J. Appl. Phys.*, **46**, 4199 (1975).
48. Wenig W., Karasz F. E., MacKnight W. J., *J. Appl. Phys.*, **46**, 4194 (1975).
49. Escala A., Balizer E., Stein R. S., unpublished work.
50. Goldstein M., *J. Appl. Phys.*, **33**, 3377 (1962).
51. Wilkes G. L., Stein R. S., *J. Polym. Sci.*, **A-27**, 1695 (1969).
52. Picot C., Fukuda M., Chou C., Stein R. S., *J. Macromol. Sci. (Phys.)*, **B6**, 263 (1972).
53. Ong C. S. M., Stein R. S., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 1899 (1974).
54. Goldstein M., Michalek E. R., *J. Appl. Phys.*, **26**, 1450 (1955).
55. Stein R. S., Wilson P. R., *J. Appl. Phys.*, **33**, 1914 (1962).
56. Erhardt P., Clough S., Adams G., Stein R. S., *J. Appl. Phys.*, **37**, 3980 (1966).
57. Lewis P. R., Price C., *Polymer*, **12**, 258 (1971).
58. Folkes M. J., Keller A., *Polymer*, **12**, 222 (1971).
59. Stein R. S., *J. Polym. Sci.*, **B9**, 747 (1971).
60. Wiener O., *Abh. Kgl. Sachs. Ges. Wiss. Math. Phys. Kl.*, **32**, 509 (1912).
61. Hermans P. H., *Contributions to the Physics of Cellulose Fibers*, Elsevier, Amsterdam, 1946.
62. Bettelheim F. A., Stein R. S., *J. Polym. Sci.*, **27**, 567 (1958).
63. Kuhn W., Gr \ddot{u} n F., *Kolloid Z.*, **101**, 248 (1942).
64. Treloar L. R. G., "The Physics of Rubber Elasticity", 2nd ed., Chapter X, Oxford Univ. Press, London and New York, 1958. [Есть перевод 1-го издания: Тре-лоар Л., Физика упругости каучука, М., Издательство, 1953.]
65. Флори П., Статистическая механика цепных молекул, Мир, М., 1971.
66. Read B. E., *Polymer*, **3**, 143 (1962).
67. Henderson J. F., Grundy K. H., Fischer E., *J. Polym. Sci.*, **C**, No. 16, 3121 (1968).
68. Livingston D. I., Brown J. E., Jr., *Proc. Int. Congr. Rheol.*, S. Onogi, ed., 5th, Vol. 4, Univ. Tokyo Press, Tokyo, 1970, p. 25.
69. Wilkes G. L., Stein R. S., *J. Polym. Sci.*, **A-27**, 1525 (1969).
70. Fukuda M., Wilkes G. L., Stein R. S., *J. Polym. Sci.*, **A-28**, 1917 (1971).
71. Shindo Y., Stein R. S., *J. Polym. Sci.*, **A-27**, 2115 (1969).

72. Shindo Y., Read B. E., Stein R. S., *Makromol. Chem.*, **118**, 272 (1968).
73. Read B. E., Stein R. S., *Macromolecules*, **1**, 116 (1968).
74. Fukui Y., Asada T., Onogi S., *Polym. J.*, **3**, 100 (1972).
75. Uemura Y., Stein R. S., MacKnight W. J., *Macromolecules*, **4**, 452 (1971).
76. Estes G. M., Seymour R. W., Cooper S. L., *Macromolecules*, **4**, 490 (1971).
77. Estes G. M., Seymour R. W., Huh D. S., Cooper S. L., *Polym. Sci. Eng.*, **9**, 383 (1969).
78. Seymour R. W., Estes G. M., Huh D. S., Cooper S. L., *J. Polym. Sci.*, **10**, 1521 (1972).
79. Onogi S., Asada T., Tanaka A., *J. Polym. Sci.*, **A-27**, 171 (1969).
80. Cooper S. L., Private Communication.
81. Umemura J., Takenaka T., Hagashi S., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, **46**, 228 (1968).

ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

Х. Хопфенберг, Д. Пол

H. B. Hopfenberg, Department
of Chemical Engineering,
North Carolina State University,
Raleigh, North Carolina;
D. R. Paul, Department
of Chemical Engineering,
University of Texas, Austin, Texas

I. ВВЕДЕНИЕ

Все полимерные материалы в определенном смысле являются полимерными смесями. За исключением тщательно расфракционированных полимеров или полученных анионной полимеризацией [1] «живущих» полимеров, все термопласты представляют собой смеси компонентов с широким распределением по молекулярному весу, причем макромолекулы часто оказываются в той или иной мере разветвленными. Сосуществование макромолекул различного молекулярного веса и с разной степенью разветвленности приводит к возникновению сложной молекулярной смеси.

Частично кристаллические полимеры с морфологической точки зрения проще всего представить в виде дисперсии упорядоченных областей в непрерывной аморфной матрице. Обычно аморфные области в частично кристаллических полимерах менее плотные, и во многих случаях проникающие в полимер вещества не растворяются в его кристаллической части. Таким образом, многие частично кристаллические полимеры представляют собой дисперсию кристаллических наполнителей, через которые перенос не происходит, в аморфной матрице, проницаемой для вводимых в полимер веществ.

Более наглядным примером смесей полимеров служат слоистые пленочные композиты (том 2, гл. 15) или слоистые пластики. Между двумя крайними случаями — гомополимерами и макроскопическими слоистыми композитами — лежит широкий класс материалов, обычно называемых «смесями полимеров», в которых присутствуют по крайней мере молекулы двух химически разнородных полимеров. В узком смысле

слова термин «полимерная смесь» используется применительно к системе, в которой различающиеся по химическому строению компоненты не связаны между собой ковалентными химическими связями.

Однако типичные блок-сополимеры и привитые сополимеры имеют много общего с такими смесями полимеров. В частности, в этих системах домены, обогащенные одним компонентом, распределены в матрице, образованной вторым компонентом. Представления о доменной структуре весьма полезны для создания моделей, позволяющих коррелировать наблюдаемые свойства со структурой полимерных фаз.

В этой главе явления переноса низкомолекулярных веществ через полимерные смеси рассматриваются с позиций совместимости. В ней анализируются современные модели, позволяющие описать стационарную и нестационарную проницаемость полимерных материалов, и обсуждается нестационарная абсорбция и десорбция в различных смесях полимеров, что позволяет получить дополнительную информацию относительно проницаемости. Здесь же приведены соотношения, связывающие структуру смесей полимеров, блок-сополимеров и привитых сополимеров со свойствами, характеризующими процессы переноса. Для совместимых смесей рассмотрена возможность варьирования процессов переноса через полимерные перегородки и полимерные мембраны, обладающие селективной проницаемостью.

История развития человечества тесно связана с успехами в использовании смесевых материалов. Доисторическая эпоха, известная как «бронзовый век», получила это название вследствие широкого использования в то время сплава меди и олова. Биологическая эволюция была следствием появления смесей полимерных материалов, приведших к возникновению в живых существах полупроницаемых мембран и перегородок, ответственных за поддержание и координацию жизненных процессов. Например, принятая в настоящее время структура клеточных мембран животных, включающая двойной липидный слой, является элегантным, хотя и возникшим в доисторическое время, образованием из полимерных смесей. Если учесть важную роль, которую в настоящее время играют синтетические органические материалы в различных областях науки и техники, становится очевидным, что материалам из полимерных смесей принадлежит большое будущее.

A. Классификация полимерных смесей

Полимерная смесь часто считается совместимой, если в результате смешения компонентов удастся удовлетворить определенные требования. Например, смесь относят к совместимым, если образующийся при смешении материал оказывается прозрачным. Однако прозрачной может быть и двухфазная система, в которой показатели преломления фаз близки или в которой размер одной из фаз меньше длины волны проходящего света. Таким же образом смесь считают совместимой, если ее механические свойства отвечают определенным критериям технического

применения. В отличие от этих представлений термин «совместимость» в применении к полимерным смесям имеет тот же смысл, что и при характеристике совместимости низкомолекулярных соединений.

Большинство смесей в действительности являются несовместимыми. Тем не менее достаточно большое число полимерных пар образует однофазные системы, характеризующиеся монотонным изменением большинства свойств при изменении состава смеси. Для совместимых смесей типична монотонная зависимость температуры стеклования смеси от состава (гл. 5).

В противоположность этому в несовместимых смесях домены одного компонента часто оказываются диспергированными в матрице другого. Полезным следствием двухфазной природы несовместимых систем является усиление эластомерной матрицы, если в ней расположены твердые домены второго компонента, или повышение ударной прочности в том случае, когда эластомерные домены диспергированы в твердой матрице. Классическим примером материалов последнего типа является ударопрочный полистирол (УПС) (том 2, гл. 12—14).

Термин «домен» используется для характеристики дисперсной фазы относительно малых размеров, находящихся вероятно, на уровне размеров коллоидных частиц. В то же время смесь полимеров может включать и фазы макроскопических размеров. Простейшим примером таких смесей являются слоистые пластики. Подобные слоистые композиты могут быть образованы либо последовательным, либо параллельным соединением элементов, и свойства, характеризующие процесс стационарного переноса в таких системах, чувствительны к расположению полимерных фаз. Зная взаиморасположение фаз, легко предсказать свойства смесей. Более широко распространены смеси, в которых фаза неколлоидных размеров одного из компонентов расположена в фазе другого полимерного компонента. В общем случае не существует каких-либо ограничений геометрии и относительных размеров фаз. Во взаимопроницающих полимерных сетках (ВПС) (том 2, гл. 11) каждая из сшитых фаз имеет коллоидные размеры, причем обе фазы непрерывны и пронизывают одна другую [2].

Хотя энтропия статистического макромолекулярного клубка большого молекулярного веса чрезвычайно высока в связи с огромным числом доступных макромолекуле конформаций, смешение двух полимеров большого молекулярного веса приводит лишь к небольшому возрастанию энтропии смеси. Изменение свободной энергии при изотермическом смешении выражается соотношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1)$$

При небольшом, хотя и положительном изменении энтропии при смешении для появления значительной движущей силы смешения (свободной энергии), необходимо, чтобы энтальпия смешения была равна нулю или была отрицательной. Однако этот критерий не является в действи-

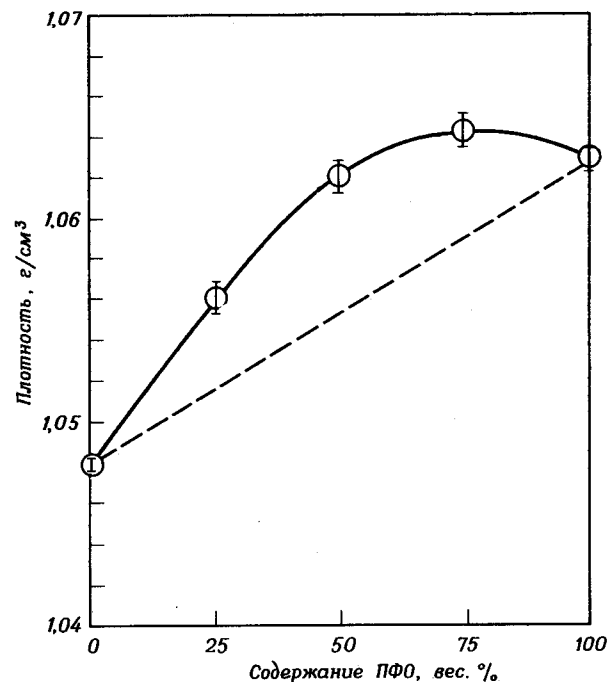


Рис. 10.1. Зависимость плотности раствора смеси полистирола и полифениленоксида от состава смеси [3].

тельности универсальным. Например, смесь полистирол — полифениленоксид относится к категории совместимых, но ее плотность, как видно из рис. 10.1, обычно выше предсказываемой на основании аддитивности [3]. Это возникающее в результате смешения уплотнение (денсификация) объясняется сильным взаимодействием между компонентами, которое должно проявиться и в виде экзотермической теплоты смешения и, как следствие, в значительной свободной энергии, способствующей смешению.

Б. Общие принципы массопереноса в полимерных материалах

Томас Грэхем [4] в 1866 г. детально качественно описал основные особенности переноса газов через каучуковые полимерные мембраны. Он установил, что процесс переноса включает растворение газа на одной из поверхностей мембраны, его диффузию через мембрану и последующее испарение с другой поверхности мембраны. Поведение кау-

чуковых мембран было близко к поведению жидкости. Скорость переноса газа через мембрану непосредственно зависела от растворимости газа в каучуке. Кроме того, Грэхем количественно продемонстрировал возможность использования каучуковых мембран для разделения газовых смесей.

В 1879 г. Вроблевский [5], используя качественный подход Грэхема, получил количественные соотношения для стационарного потока газа через мембрану, введя кинетические и равновесные параметры, описывающие систему газ—каучук. Он предположил, что закон Фика для диффузии газов и жидкостей может быть применен и для описания процессов переноса данных газов через каучуки. Исходя из выражения для скорости диффузии J газа

$$J = -D \partial C / \partial x, \quad (2)$$

в котором D — коэффициент диффузии, C — концентрация низкомолекулярного вещества в каучуке и x — пространственная координата, перпендикулярная данной поверхности, и используя закон Генри

$$C = k_D p, \quad (3)$$

связывающий концентрацию газа в мембране с давлением газа p , можно получить выражение для газового потока, включающее коэффициент диффузии и коэффициент растворимости k_D :

$$J = Dk_D \Delta p / l, \quad (4)$$

в котором Δp представляет собой перепад давления на мембране толщиной l .

Коэффициент проницаемости обычно определяется как поток вещества при единичной разности давления. С учетом этого определения и уравнения (4) можно получить уравнение

$$\bar{P} = Dk_D, \quad (5)$$

в котором \bar{P} — коэффициент проницаемости.

Анализ нестационарного процесса переноса был проведен Дайнесом [6] и затем Баррером [7]. Этот анализ показал, что если мембрана, не содержащая проникающего газа, приводится в контакт с газом, то вслед за нестационарной стадией устанавливается постоянный поток газа через мембрану, не зависящий от времени. Экстраполяция зависимости, характеризующей стационарный процесс, дает возможность определить характерное для данной системы время запаздывания. Это время запаздывания следующим образом связано с коэффициентом диффузии:

$$\Theta = l^2 / 6D. \quad (6)$$

Таким образом, эксперименты по определению времени запаздывания

позволяют рассчитать как коэффициент проницаемости, так и коэффициент диффузии, а на основании уравнения (5) оценить коэффициент растворимости.

Большинство исследований, проведенных до 1950 г., касалось в основном диффузии в каучукоподобных полимерах. Для этих систем характерен довольно общий механизм переноса, включающий растворение переносимого газа в полимере с последующей диффузией через него. Небольшие отклонения от этого механизма встречаются для таких каучукоподобных систем, в которых присутствуют кристаллические области, способные к перестройке в результате взаимодействия с низкомолекулярным веществом или к пластификации [8]. В общем случае закон Генри для паров и жидкостей не выполняется даже для каучукоподобных полимеров. Более того, коэффициенты диффузии часто сильно зависят от концентрации низкомолекулярного вещества, проходящего через полимер.

В то время как законы диффузии Фика и обычные равновесные соотношения применимы для описания процесса переноса в каучукоподобных полимерах, массоперенос через органические полимерные стекла не удается описать простой обобщенной моделью [9]. Экспериментальные результаты для стеклообразных полимеров часто рассматриваются как «аномальные», поскольку они не описываются простой диффузионной моделью, основанной на законах Фика и применимой к каучукоподобным полимерам. Хопфенберг и Станнет [10] рассмотрели различные аномалии, характерные для процесса переноса в стеклообразных полимерах, и классифицировали их следующим образом: а) наличие двух механизмов адсорбции даже для инертных газов; б) существование зависящих от времени граничных условий для переноса паров; в) существование кажущейся зависимости коэффициентов диффузии от времени; г) наличие релаксационных процессов в полимере, влияющих на скорость переноса; д) макро- и микроразрушения (крейзинг), сопутствующие релаксационным процессам в полимерах; е) значительное изменение механизма переноса при переходе через температуру стеклования.

Для некоторых пар газ—стеклообразный полимер изотермы адсорбции описываются следующим соотношением:

$$C = k_D p + C'_H b p / (1 + b p), \quad (7)$$

в котором C'_H — константа, характеризующая дырочное насыщение, b — константа, характеризующая дырочное сродство. В обширном обзоре [11] рассмотрены системы, подчиняющиеся этому простому уравнению, которое представляет собой линейную комбинацию изотермы, соответствующей закону Генри, и изотермы Ленгмюра. В соответствии с этой комбинированной изотермой предполагается, что в стеклообразном полимере имеются два типа адсорбированных молекул газа. Поэтому уравнение (7) часто называют уравнением двухстадийной адсорбции.

Первый член этого уравнения описывает поведение тех молекул, которые просто растворены в полимере, и потому он равен C_D — концентрации растворенного вещества. Второй член этого уравнения определяет концентрацию C_H молекул, адсорбированных в дырках или в отдельных местах полимера в соответствии с изотермой Ленгмюра. Когда температура адсорбции повышается до $T_{ст}$, второй член исчезает [12, 13]. Для проницаемости стеклообразных мембран, подчиняющейся идеализированному уравнению двухстадийной адсорбции, Пол [14] вывел следующее выражение для времени запаздывания вследствие заполнения дырок или отдельных мест:

$$\Theta = (l^2/6D)[1 + Kf(bp_2)], \quad (8)$$

в котором $K = C'_H b/k_D$, а $f(bp_2)$ является табулированной функцией, изменяющейся от 1,0 при $p_2 \rightarrow 0$ до нуля при $p_2 \rightarrow \infty$. Таким образом, время запаздывания оказывается особенно существенным при очень малых давлениях, соответствующих условиям, при которых относительно большая доля адсорбированного газа занимает иммобилизованные места. При больших давлениях иммобилизованные места насыщаются и время запаздывания становится нечувствительным к местам адсорбции, поскольку доля растворенного вещества по отношению к веществу, находящемуся в иммобилизованных местах, может возрастать без ограничения.

Пол и Корос [15а, б] ввели важное дополнение в модель двухстадийной адсорбции, отражающее полную иммобилизацию определенных мест в полимере. Это дополнение позволяет представить уравнение (2) в следующей форме:

$$J = -D \partial C_D / \partial x - F D \partial C_H / \partial x, \quad (9)$$

в котором D — коэффициент диффузии вещества, подчиняющегося закону Генри, и F — коэффициент, характеризующий степень подвижности газа, адсорбированного в режиме изотермы Ленгмюра.

Совместное рассмотрение уравнений переноса и равновесных зависимостей коэффициентов C_D и C_H от давления дает возможность проинтегрировать получающееся дифференциальное уравнение для стационарной проницаемости, что в свою очередь позволяет получить уравнение для зависимости коэффициента проницаемости в стационарном режиме от давления

$$\bar{P} = Dk_D [1 + FK/(1 + bp_2)]. \quad (10)$$

При полной иммобилизации ($F = 0$) величина \bar{P} не зависит от давления, как это и вытекает из уравнения (5). Однако по мере увеличения F и приближения его к 10 коэффициент проницаемости имеет тенденцию возрастать с уменьшением противодавления, поскольку составляющая проницаемости, обусловленная растворимостью вещества, нелинейно

зависит от давления. Зависимость проницаемости от давления, определенная Коросом и др. [13] для системы полиэтилентерефталат—диоксид углерода, хорошо согласуется с моделью, представленной уравнением (10). Когда подложка под адсорбированными молекулами приобретает определенную подвижность, время запаздывания стремится к своему обычному значению при $F \rightarrow 1,0$. Общее выражение для асимптотического значения времени запаздывания (для очень малых значений p_2) имеет вид

$$\Theta = (l^2/6D)(1 + K)/(1 + FK). \quad (11)$$

Для полной иммобилизации, когда $F = 0$, уравнение (11) упрощается и переходит в выражение, определяемое уравнением (8) для нижнего предела давлений. Если же $F \rightarrow 1$, выражение для времени запаздывания переходит в уравнение (6), в котором отсутствует член, характеризующий дополнительное возрастание времени запаздывания. Таким образом, уравнения (10) и (11) являются наиболее общими выражениями для коэффициента проницаемости и коэффициента диффузии для всех рассмотренных на сегодняшний день случаев, описывающих перенос газов через каучукоподобные и стеклообразные полимеры.

Законы диффузионной кинетики Фика во многих случаях описывают абсорбцию газа, пара и жидкости полимерными материалами. Для адсорбции (или десорбции) в пластине интегральное выражение, характеризующее кинетику процесса, имеет следующий вид:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{l^2} \right], \quad (12)$$

где M_t — количество вещества, адсорбированного ко времени t , а M_∞ — равновесное количество адсорбата. Полупериод адсорбции ($M_t/M_\infty = 0,5$, приближенно может быть выражен следующим соотношением:

$$t_{1/2} = 0,049 l^2/D, \quad (13)$$

и, таким образом, диффузионные коэффициенты довольно просто рассчитать на основании уравнения (13). Для систем, подчиняющихся кинетическим законам Фика, относительная величина адсорбции обычно линейно зависит от $t^{1/2}$, по крайней мере в первой половине процесса [16].

Такое поведение характерно для процесса переноса через каучуки и частично кристаллические полимеры, находящиеся выше $T_{ст}$. Однако для паров и жидкостей, в которых органические стекла сильно набухают, существует еще один механизм переноса, совершенно не зависящий от диффузионной адсорбционной кинетики. Это второй предельный механизм переноса, названный Алфреем и др. [17] случаем II, имеет ряд особенностей, которые в идеальных условиях приводят к по-

стоянной скорости адсорбции в течение всего процесса. Процесс переноса через пластину, подчиняющийся идеализированному случаю II, характеризуется следующими особенностями:

- 1) между набухшими областями и ненабухшим центральным ядром имеется резкая граница;
- 2) граница раздела набухшего и ненабухшего материала перемещается с постоянной скоростью к срединной поверхности;
- 3) концентрация адсорбированного вещества в наружных набухших областях в основном постоянна и равна его равновесной концентрации в полимере;
- 4) скорость диффузии адсорбата к границе раздела высока по сравнению со скоростью релаксационных процессов, протекающих на границе раздела набухшего и ненабухшего материалов и определяющихся осмотическими явлениями.

Хопфенберг [18] вывел общее выражение, описывающее процесс переноса для случая II в сферах, цилиндрах и пластинах:

$$1 - (M_t/M_\infty) = (1 - k_0 t/C_0 a)^n, \quad (14)$$

где k_0 — константа скорости релаксации, C_0 — равновесная концентрация адсорбированного вещества в полимере, a — радиус сферы или цилиндра (или полутолщина пластины) и n — показатель, равный 3 для сферы, 2 для цилиндра и 1 для пластины.

Хопфенберг и др. [19] предложили различать также суперслучай II переноса как третий предельный случай переноса паров и жидкостей через стеклообразные полимеры. В то время как диффузионные законы Фика характеризуются линейным соотношением между M_t и $t^{1/2}$, а случай II переноса описывается линейным соотношением между M_t и t , суперслучай II относится к экспериментам, в которых M_t пропорционально t^n , где $n > 1,0$. Ускорение адсорбции с увеличением продолжительности процесса, характерное для суперслучая II адсорбции в пленках, является, вероятно, аномалией, возникающей в результате наложения конечных этапов фиковской кинетики и распространения границ в случае II. Если границы между набухшим и ненабухшим материалом для случая II перемещаются достаточно медленно, а пленка достаточно тонкая, то перекрывание конечных этапов фиковской кинетики предшествует установлению равновесия, что приводит к ускорению адсорбции вследствие ускорения на перемещающейся границе релаксационных процессов с большими временами релаксации из-за возрастания концентрации адсорбированного вещества, являющегося пластификатором.

Современные исследования процесса переноса выявили роль релаксационных процессов с большими временами релаксации в изменении коэффициентов переноса в стеклообразных полимерах. Наиболее типичны в этой области пионерские работы Беренса [20, 21] по исследованию переноса мономерного винилхлорида в поливинилхлорид (ПВХ). Эти работы явились продолжением успешных опытов по использова-

нию молекул адсорбируемого вещества в качестве проб, позволяющих охарактеризовать природу стеклообразного состояния и свойства полимерных стекол, зависящие от времени. Кроме того, это исследование переноса мономера винилхлорида в поливинилхлорид вызывалось необходимостью разработки соответствующих инженерных подходов для удаления из поливинилхлорида потенциально токсичного мономера. Для объяснения полученных результатов была использована модель двухстадийной адсорбции.

II. ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЧЕРЕЗ МНОГОФАЗНЫЕ (ГЕТЕРОГЕННЫЕ) ПОЛИМЕРНЫЕ СИСТЕМЫ

A. Исходные представления

Полимерные композиты имеют различную геометрию. Одним из предельных случаев является композит, представляющий собой дисперсию совершенно неспособной к адсорбированию и, следовательно, не проводящей фазы в проводящей полимерной матрице. Объемная доля дисперсной фазы, размер и форма ее частиц изменяются в широких пределах, а сама дисперсная фаза имеет статистическое или достаточно регулярное расположение в матрице. Каждый из этих параметров влияет на проницаемость композита, и простейшие случаи могут быть рассмотрены аналитически. Такой аналитический анализ касается прежде всего процессов стационарного переноса, поскольку получить надежные данные для нестационарного процесса чрезвычайно сложно.

Присутствие в полимерной пленке непроницаемых наполнителей делает путь сорбируемого вещества в стационарных условиях более извилистым. К тому же наполнитель уменьшает эффективное поперечное сечение мембраны. Фактор извилистости пути τ обычно определяется как отношение эффективного пути переноса к толщине пленки. Как правило, он пропорционален объемной доле наполнителя.

Максвелл [22] получил приближенное выражение для извилистости при рассмотрении электропроводности композита, представляющего собой непрерывную проводящую матрицу с расположенными в ней непроводящими частицами наполнителя сферической формы. Это выражение имеет вид

$$\tau \approx 1 + \phi_d/2, \quad (15)$$

где ϕ_d — объемная доля наполнителя (дисперсной фазы).

Нильсен [23] вывел более общее выражение для оценки эффективной извилистости пути в системе, содержащей асимметрические частицы длиной L и шириной W :

$$\tau \approx 1 + (L/2W)\phi_d, \quad (16)$$

причем пластинки своими длинными сторонами расположены параллельно поверхности композита. Обычно используемое приближение для отношения проницаемости непрерывной проводящей фазы как функции извилистости и объемной доли полимера-матрицы ϕ_m было предложено Микаэлсом и Бикслером [24], а также Баррером и др. [25]. Это соотношение имеет вид

$$\bar{P}_{cm}/\bar{P}_m \approx \phi_m/\tau, \quad (17)$$

где \bar{P}_{cm} — проницаемость композита и \bar{P}_m — проницаемость полимера-матрицы. Совместное рассмотрение уравнений (16) и (17) приводит к следующему выражению:

$$\frac{\bar{P}_{cm}}{\bar{P}_m} \approx \frac{\phi_m}{1 + (L/2W)\phi_d}. \quad (18)$$

Точно так же совместное решение уравнений (15) и (17) позволяет получить выражение для соотношения проводимостей композита, содержащего непроводящие сферические частицы, и матрицы

$$\frac{\bar{P}_{cm}}{\bar{P}_m} = \frac{\phi_m}{1 + \phi_d/2}. \quad (19)$$

Максимально возможное влияние наполнителей на проницаемость описывается уравнением (18), поскольку оно предполагает, что частицы наполнителя ориентированы своими плоскими поверхностями параллельно поверхности пленки. Если же частицы наполнителя ориентированы перпендикулярно поверхности пленки и при этом размер L является наибольшим размером пластин, то выражение для извилистости будет иметь вид

$$\tau \approx 1 + (W/2L)\phi_m. \quad (20)$$

Это уравнение отличается от уравнения (16) и рассчитанная по нему извилистость существенно меньше. Баррер [26] провел более детальный анализ влияния инертных наполнителей на проницаемость композитов, однако наиболее характерные особенности процесса вполне отражены в уравнениях (16)–(20). В частности, эти уравнения позволяют отметить сильное влияние на проницаемость наполненных композитов асимметрии и ориентации частиц наполнителя. Тонкие пластинки с большим, но конечным соотношением L/W уменьшают проницаемость композита на порядок величины при $\phi_d = 0,1$, если они оказываются ориентированными таким образом, что их плоские поверхности параллельны поверхности пленки. Если пластины ориентированы под любыми другими углами, то фактор извилистости уменьшается и отношение проницаемостей \bar{P}_{cm}/\bar{P}_m возрастает до единицы.

Дисперсный наполнитель может иметь сильную адсорбционную способность, хотя и не обладает проводимостью. Пол и Кемп [27] получили такие композиты, введя активированные молекулярные сита в силиконовые каучуки. Они показали, что адсорбция в этом случае вполне аналогична двухстадийной адсорбции, характерной для установления равновесия газов в стеклообразных полимерах, и приводит к заметному увеличению времени запаздывания, согласующемуся с уравнением (8). В установившемся режиме влияние таких наполнителей на проницаемость невелико, что соответствует влиянию возрастания извилистости и уменьшению эффективной поверхности мембраны, предсказываемым уравнением Максвелла.

Полимерная фаза может быть диспергирована в другой непрерывной полимерной фазе. В этом случае обе фазы обладают определенной проводимостью, хотя параметры переноса и равновесные параметры у этих фаз будут в общем различны. К этому типу относятся и смеси полимеров, в которых домены, обогащенные одним из компонентов, находятся в непрерывной матрице, образованной обогащенным вторым компонентом. Стационарные процессы переноса в композитах, в которых как дисперсная, так и непрерывная фазы — проводящие, были впервые проанализированы Максвеллом [22]. Эта ранняя работа Максвелла была плодотворно использована Робисоном и др. [28] для анализа проницаемости кислорода через полиблочные сополимеры [типа $(AB)_n$] полисилоксана и полисульфона. Они рассмотрели не только систему дисперсных доменов, расположенных в непрерывной матрице, но и слоевые структуры с последовательным и параллельным расположением слоев, а также случай непрерывного взаимопроникновения одной фазы в другую, что характерно для взаимопроникающих полимерных сеток.

Простейшими предельными моделями, рассмотренными Робисоном, являются параллельное и последовательное соединение слоев. Для таких слоистых пластиков, образованных двумя фазами, обозначенными соответственно индексами 1 и 2, модель последовательного соединения характеризуется следующим соотношением (том 2, гл. 15):

$$\bar{P}_{cm} = \bar{P}_1 \bar{P}_2 / (\phi_1 \bar{P}_2 + \phi_2 \bar{P}_1), \quad (21)$$

а модель с параллельным соединением выражается уравнением

$$\bar{P}_{cm} = \bar{P}_1 \phi_1 + \bar{P}_2 \phi_2, \quad (22)$$

в которых \bar{P}_{cm} — проницаемость композита, \bar{P}_1 и \bar{P}_2 — проницаемости соответствующих фаз, а ϕ_1 и ϕ_2 — их объемные доли.

Для описания влияния проводящих сферических наполнителей на проницаемость композитов Робисон представил полученное Максвеллом

лом выражение в следующем виде:

$$\bar{P}_{см} = \bar{P}_м \left[\frac{\bar{P}_д + 2\bar{P}_м - 2\phi_d(\bar{P}_м - \bar{P}_д)}{\bar{P}_д + 2\bar{P}_м + \phi_d(\bar{P}_м - \bar{P}_д)} \right], \quad (23)$$

где индексы «м» и «д» относятся соответственно к матрице и к дисперсной фазе.

Подстановка в это уравнение (23) значения $\bar{P}_д = 0$, соответствующего системе с непроницаемыми сферическими частицами, приводит, как и следовало ожидать, к рассмотренному выше уравнению (19).

Робисон распространил подход Максвелла и на случай сравнимых концентраций фаз, когда обе фазы вносят определенный вклад как в непрерывные, так и в дискретные характеристики. Суммирование уравнений Максвелла для обеих фаз в соответствии с их долями (x_a и x_b) приводит к выражению

$$\begin{aligned} \bar{P}_{см} = x_a \bar{P}_1 \left[\frac{\bar{P}_2 + 2\bar{P}_1 - 2\phi_2(\bar{P}_1 - \bar{P}_2)}{\bar{P}_2 + 2\bar{P}_1 + \phi_2(\bar{P}_1 - \bar{P}_2)} \right] + \\ + x_b \bar{P}_2 \left[\frac{\bar{P}_1 + 2\bar{P}_2 - 2\phi_1(\bar{P}_2 - \bar{P}_1)}{\bar{P}_1 + 2\bar{P}_2 + \phi_1(\bar{P}_2 - \bar{P}_1)} \right], \end{aligned} \quad (24)$$

в котором $x_a + x_b = 1$. Уравнение (24) применимо к двум случаям:

А) компонент 1 образует непрерывную фазу ($\bar{P}_м = \bar{P}_1$; $\bar{P}_д = \bar{P}_2$);

Б) компонент 2 образует непрерывную фазу ($\bar{P}_м = \bar{P}_2$; $\bar{P}_д = \bar{P}_1$).

Предполагается, что инверсия фаз происходит при одинаковых вкладах обеих фаз, т.е. при $x_a = x_b = 0,5$. Как для блок-сополимеров, так и для смесей полимеров инверсия фаз не является резким переходом, происходящим при вполне определенном значении объемной доли данного компонента. Как следует из данных рис. 10.2, на котором приведены результаты по проницаемости для блок-сополимеров полидиметилсилоксана (ПДМС) и полисульфона (ПСФ), а также графически представлены соотношения (21)–(24), этот переход происходит в довольно широкой области значений объемных долей фаз.

На рис. 10.3 и 10.4 в линейных координатах приведены экспериментальные данные для моделей с параллельным, последовательным и смешанным расположением элементов. Из этих рисунков видно, что процессы переноса в двухфазных смесях определяются свойствами непрерывной фазы. В частности, если непрерывную фазу образует обладающий низкой проницаемостью ПСФ, то проницаемость всей смеси остается низкой до концентрации 74 об.%, соответствующей плотной упаковке сфер. Если непрерывной является фаза, образованная ПДМС, то проницаемость смеси сильно зависит (хотя и нелинейно) от

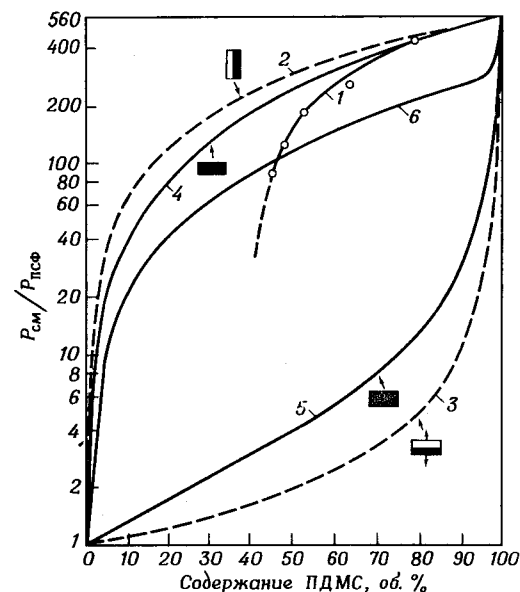


Рис. 10.2. Полулогарифмическая зависимость (кривая 1) нормированных значений проницаемости блок-сополимера ПДМС—ПСФ от состава [28]. На графике приведены также результаты расчетов на основе моделей с параллельным (кривая 2) и последовательным (кривая 3) расположением слоев, а также данные расчетов (кривые 4—6) на основании уравнения Максвелла, описывающего нормированную проницаемость композиции на основе представления о непрерывной и дисперсной фазах.

4 — ПДМС образует непрерывную фазу; 5 — ПСФ образует непрерывную фазу; 6 — ПДМС и ПСФ образуют в равной степени непрерывные фазы.

объемной доли ПДМС, причем значения проницаемости хорошо согласуются с моделью с параллельным расположением элементов, которая предсказывает существование линейной зависимости проницаемости от состава смеси.

Представленные на рис. 10.2 данные по проницаемости кислорода через двухфазную систему ПДМС—ПСФ позволяют предположить, что инверсия фаз наступает при объемном содержании ПСФ, составляющем 0,53, поскольку экспериментальная кривая пересекает в этой точке S-образную кривую, соответствующую $x_a = x_b = 0,5$. Этот вывод согласуется с результатами независимого определения инверсии фаз на основании изучения модуля упругости. При более высоком содержании ПДМС проницаемость всей смеси соответствует значениям, характерным для чистого ПДМС, что указывает на непрерывность ПДМС-

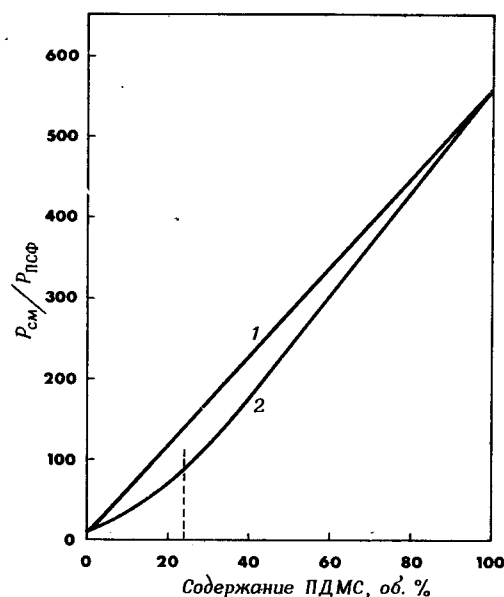


Рис. 10.3. Зависимость нормированной проницаемости кислорода от состава при идеальном последовательном расположении слоев (кривая 1) и для модели матрица — дисперсная фаза с относительно высокой проницаемостью непрерывной ПДФ-фазы (кривая 2). Последняя модель применима лишь при концентрации ПДФ выше 24% (вертикальная штриховая линия), соответствующей плотной упаковке дисперсной ПДФ-фазы.

фазы. Однако по мере увеличения содержания ПДФ изменение проницаемости отражает изменение распределения ПДФ и ПДФ между непрерывной и дисперсной фазами. Для анализа транспортных процессов через гетерогенные системы были использованы [29] модель Хигучи с последовательным чередованием элементов и более сложные модели.

Для полностью совместимых полимеров логарифм проницаемости смеси часто оказывается связанным линейной зависимостью с объемной долей любого из образующих смесь компонентов [30, 31]. Эта линейная полулогарифмическая зависимость хорошо согласуется с аддитивным эмпирическим соотношением

$$\ln \bar{P}_{см} = \phi_1 \ln \bar{P}_1 + \phi_2 \ln \bar{P}_2. \quad (25)$$

Хотя это уравнение часто рассматривается как критерий совместимости, оно не имеет теоретического обоснования.

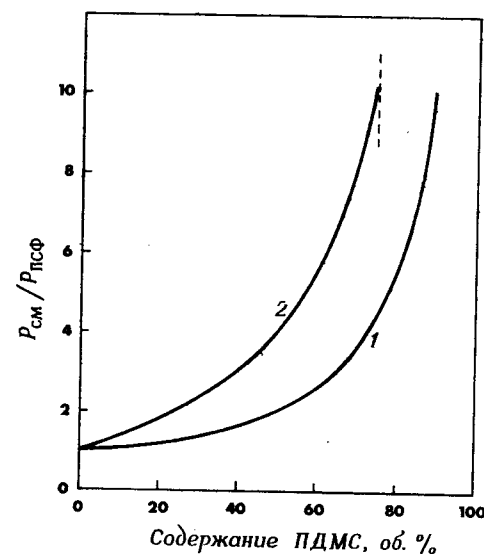


Рис. 10.4. Зависимость нормированной проницаемости кислорода от состава при идеальном последовательном расположении слоев (кривая 1) и для модели матрица — дисперсная фаза с относительно низкой проницаемостью непрерывной ПДФ-фазы (кривая 2). Эта последняя модель применима лишь при концентрации ПДФ ниже 74% (вертикальная штриховая линия), соответствующей плотной упаковке дисперсной ПДФ-фазы.

Б. Экспериментальные значения проницаемости и сопротивления переносу в смесях полимеров и полимерных композитах

Число публикаций, посвященных экспериментальному определению проницаемости полимерных смесей и других полимер-полимерных систем увеличивается. В большинстве случаев экспериментальные данные анализируются на основе различных моделей, описывающих двухфазную структуру смесей полимеров и блок-сополимеров.

Наиболее детальный анализ результатов по проницаемости проведен, по-видимому, Робисоном и др. [28]. Эти результаты описаны в разд. II, А. Хотя Робисон рассматривал проницаемость кислорода и азота в блок-сополимерах, проведенный им анализ может быть хорошей моделью для описания природы непрерывной и дисперсной фаз в смесях.

Наиболее обширные экспериментальные исследования проницаемости смесей полимеров проведены Рэнби с сотр. [30, 32—38]. В ранних работах внимание этих исследователей было сосредоточено на

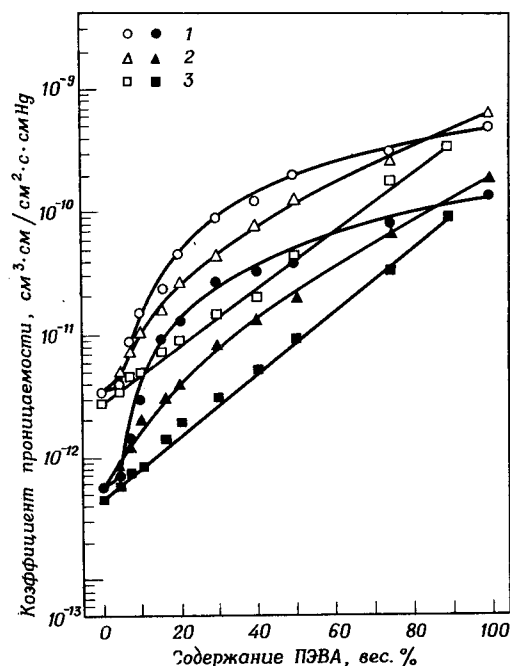


Рис. 10.5. Зависимость коэффициентов проницаемости от состава для смеси ПВХ—ПЭВА при 25°C [30].

1) ПВХ—ПЭВА-45, смешение при 160°C; 2) ПВХ—ПЭВА-65, смешение при 160°C; 3) ПВХ—ПЭВА-65, смешение при 185°C.

Светлые знаки соответствуют кислороду, затемненные знаки — азоту.

механических смесей* поливинилхлорида (ПВХ) со статистическим сополимером этилена с винилацетатом (ПЭВА) и статистическим сополимером бутадиена с акрилонитрилом (СКН). Смеси ПВХ—ПЭВА были получены из сополимеров, содержащих 45 и 65% винилацетатных звеньев. Основное внимание в этих исследованиях было сосредоточено на изучении влияния содержания винилацетата в сополимере на совместимость смесей и соответственно на их проницаемость. Типичные экспериментальные результаты показаны на рис. 10.5, на котором приведена зависимость коэффициентов проницаемости кислорода и азота от содержания ПЭВА в смесях ПВХ—ПЭВА. Эти же результаты демонстрируют влияние условий смешения, а также содержания винилацетатных звеньев

* Относительно совместимости этих полимеров см. системы г. 40 и г. 38 в приложении к гл. 2.—Прим. ред. американского издания

ев в ПЭВА. Для смесей, содержащих 45% винилацетатных звеньев в ПЭВА, S-образные кривые были объяснены существованием «инверсии фаз» в этой двухфазной системе при содержании ПЭВА 5—7 вес.%. Линейная зависимость логарифма коэффициента проницаемости от состава смеси на основе ПЭВА с 65%-ным содержанием винилацетатных групп, полученной смешением при 185°C, была интерпретирована с позиций образования совместимой смеси. Зависимость для аналогичных смесей, полученных смешением при температуре 160°C, вогнута по отношению к оси составов, что может быть следствием плохого смешения при таких низких температурах.

Аналогичные эксперименты были проведены и на смесях ПВХ и СКН с различным содержанием акрилонитрила. Результаты, полученные для этих систем, близки по смыслу к данным для систем с ЭВА. В частности, при увеличении содержания нитрильных групп в СКН зависимость логарифма коэффициента проницаемости от состава становится линейной. В обеих изученных системах коэффициенты проницаемости и коэффициенты диффузии определены для кислорода, азота, двуокиси углерода и гелия. В своих работах с Шуром [33, 34] Рэнби исследовал также смеси ПВХ с хлорированным полиэтиленом [35] и смеси ПВХ с трехблочным акрилонитрил-бутадиен-стирольным сополимером (АБС). Подобные опыты были поставлены также на системе ПВХ—поли-ε-капролактон (ПКЛ) [37]. Хотя между логарифмом коэффициента проницаемости как кислорода, так и азота и содержанием ПКЛ в смеси наблюдается линейная зависимость, при содержании в системе 30 вес.% ПКЛ коэффициент проницаемости достигает максимума. При дальнейшем повышении содержания ПКЛ в смеси коэффициент проницаемости и кислорода и азота линейно уменьшается. Авторы этих работ предположили, что при содержании в системе ПКЛ до 30 вес.% смесь является однофазной. Уменьшение проницаемости с повышением содержания ПКЛ было объяснено его кристаллизацией. Такое объяснение подтверждается данными рентгеноструктурного исследования этих смесей (более подробные сведения об этой системе приведены в томе 2, гл. 22).

Позднее в лаборатории Рэнби были проведены работы по определению селективности газопроницаемости через смеси, изученные в ранних исследованиях. Эти работы являются наиболее обширными исследованиями в области газопроницаемости смесей полимеров [30, 32—38]. Их качественный анализ проведен на основе моделей. В то время как Робисон и др. [28] основное внимание в своих работах сконцентрировали на детальной количественной интерпретации результатов с позиции непрерывной и дисперсной фазы в смеси, исследования Рэнби посвящены качественному анализу результатов с точки зрения зависимости коэффициентов проницаемости от состава смеси. Заключение о несовместимости компонентов в смесях, вытекающее из S-образной формы полуполулогарифмической зависимости проницаемости от состава, в этих работах обычно подтверждается данными динамических механических

измерений и (или) данными рентгеноструктурного анализа и измерения плотности.

Ито [39] определил коэффициенты проницаемости и растворимости для смесей полиэтилен—полипропилен, полиэтилен—полиизобутилен, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Ито установил, что в то время как коэффициент проницаемости воды, диоксида углерода и азота монотонно уменьшается при увеличении ПЭВП в смеси ПЭВП—ПЭНП, в смесях полипропилен—полиэтилен в зависимости от содержания полипропилена наблюдается четко выраженный максимум проницаемости диоксида углерода и азота. Эти результаты можно, вероятно, объяснить определенными ограничениями, вносимыми в процесс кристаллизации вторым компонентом. При сравнимых содержаниях компонентов степень кристалличности смеси достигает наименьших значений, что приводит к повышению общей проницаемости.

Газопроницаемость смесей натурального каучука с различными синтетическими эластомерами исследовал Барбиер [40]. Однако полученные данные не были детально проанализированы. Если, например, результаты Барбиера по проницаемости азота через смеси натурального каучука и паракрила-26 (сополимер бутадиена с акрилонитрилом, содержащий 26 вес.% акрилонитрила) проанализировать на основе модели Максвелла (предполагающей существование двухфазной структуры), то они очень хорошо согласуются с представлением, что при всех исследованных составах смесей натуральный каучук образует дисперсную фазу.

Пайски [41] исследовал проницаемость паров воды через смеси полиэтиленов высокой и низкой плотности. Результаты этого исследования приведены на рис. 10.6 в линейных координатах. Проницаемость смесей значительно ниже аддитивных значений проницаемости компонентов. Однако, если эти данные представить в полулогарифмических координатах (как показано на рис. 10.7), зависимость логарифма проницаемости смеси от состава оказывается линейной. С эмпирической точки зрения этот результат дает возможность предположить наличие совместимости компонентов в смеси, однако с общей точки зрения нет никаких оснований ожидать прямолинейной зависимости ни в тех, ни в других координатах. Пайски предположил, что такие смеси полиэтилена могут представлять особый интерес для производства пленок с пониженной проницаемостью летучих. Он также исследовал проницаемость паров воды через смеси, содержащие полиэтилен и сополимеры стирола с изобутиленом. В этом случае проницаемость смесей при сравнимых соотношениях компонентов была действительно ниже проницаемости каждого из компонентов.

Фирма Continental Can Co. запатентовала смеси полиэтилена и нейлона-6 [42]. В таких смесях нейлон должен обеспечивать маслостойкость смеси, а полиэтилен—устойчивость к воздействию летучих продуктов. Месробин и Аммондсон [43] исследовали проницаемость *n*-гептана, метилового эфира салициловой кислоты и метилового спир-

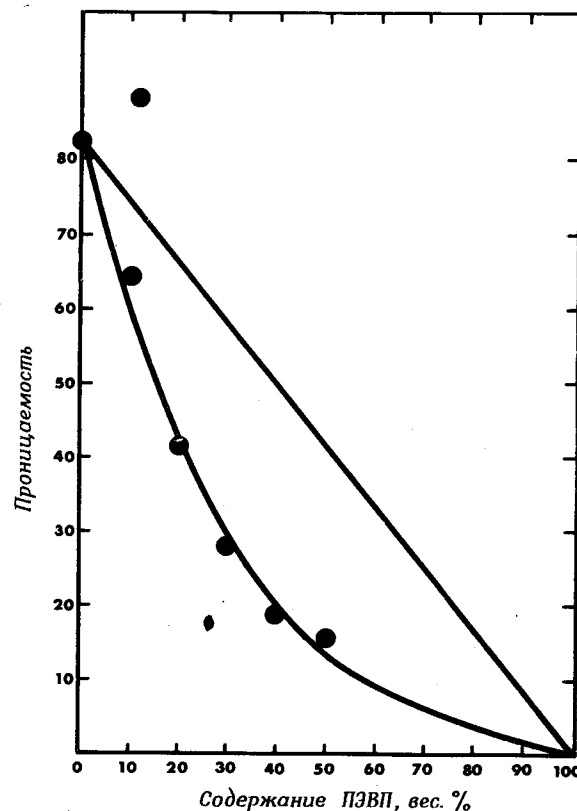


Рис. 10.6. Зависимость проницаемости смеси полиэтилена низкой плотности (0,9137) и полиэтилена высокой плотности (0,9757) от состава [41]. На графике приведена также линия, соединяющая значения проницаемости обоих компонентов.

та через смеси полиэтилен—нейлон. Хотя полученных данных недостаточно для выяснения механизма, контролирующего изменение проницаемости при изменении состава смеси, они показывают, что при изменении состава смеси проницаемость изменяется в 100 раз. Кохан [44] отметил, что вообще углеводородные полимеры, которые несовместимы с нейлонами, часто позволяют получить композиции с улучшенной проницаемостью, способные к переработке в пленки, волокна и емкости (том 2, гл. 21).

Свойства композиций полиолефин—нейлон, предназначенных для использования в виде емкостей или других литевых изделий, были рас-

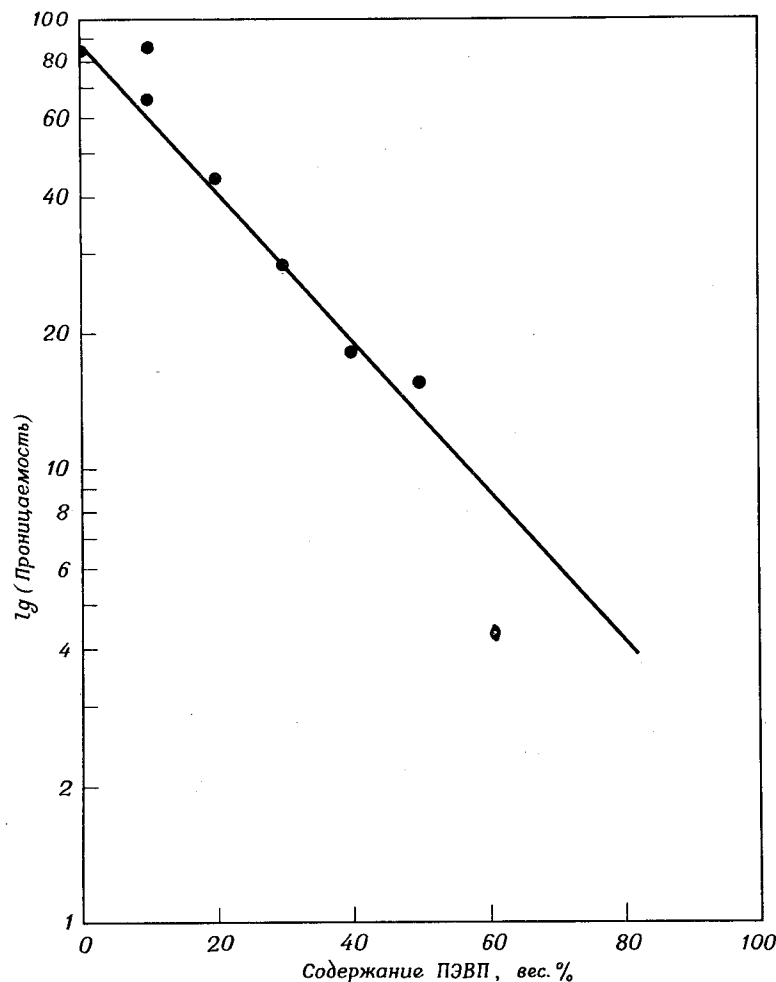


Рис. 10.7. Полулогарифмическая зависимость проницаемости от состава смеси по данным рис. 10.6.

смотрены Комацу и сотр. [45]. Полиэтилен, содержащий примерно 1 вес.% винилацетата, дублировали поливинилиденхлоридом и из такой композиции литьем под давлением формовали двухслойные емкости, которые обладали низкой проницаемостью кислорода и хорошей адгезией между полимерными слоями.

Барнабео и др. [46] провели сравнительное исследование газопрони-

цаемости нитрильных статистических и блок-сополимеров, полученных из одних и тех же мономеров при широкой вариации составов. Блок-сополимеры имели, по-видимому, двухфазную структуру. Для интерпретации результатов по проницаемости статистических и блок-сополимеров был использован анализ, описанный в разд. II, А. Этот анализ позволил сделать вывод, что поскольку для блок-сополимеров зависимость логарифма проницаемости кислорода от объемной доли нитрильного мономера хорошо описывается S-образной кривой, то структура этих блок-сополимеров действительно двухфазна, причем при малом содержании нитрила последний оказывается непрерывной фазой (матрицей). Для статистических сополимеров полулогарифмическая зависимость проницаемости от объемной доли нитрила в сополимере почти линейна и точка перегиба на ней отсутствует [46].

Петерсон [47] описал проницаемость кислорода через гетерогенные пленки, полученные смешением различных полимерных латексов с пленкообразующими полимерами. Для интерпретации результатов была использована модель Хигучи—Хигучи [29]. Петерсон детально проанализировал как стационарный, так и нестационарный процессы переноса в таких системах. Он установил, что коэффициенты проницаемости кислорода через стеклообразный полистирол и стеклообразный полиметилметакрилат зависят от давления, что согласуется с недавно полученными результатами и моделями, рассмотренными Полом и Коросом [15]. Отклонения от теории Хигучи в гетерогенных системах были отнесены на счет взаимодействия между компонентами. Зигель [48] также использовал модель Хигучи для анализа проницаемости термоэластопластов для ряда газов.

Баррер и др. [25] привели данные по проницаемости, растворению и диффузии пропана и бензола через натуральный каучук, наполненный окисью цинка. Эти результаты были проанализированы на основании взаимодействия каучука с дисперсной фазой, и для их объяснения были привлечены представления о межфазных явлениях, включая образование микропор на границе каучук—наполнитель.

Той и др. [49] изучили влияние радиационной прививки полистирола на диффузию и растворимость различных газов в полиэтилене. Независимые определения коэффициентов растворимости показывают, что между коэффициентами растворимости и общей объемной долей аморфных областей привитого сополимера (полистирол плюс полиэтилен) существует простая аддитивная зависимость. Между коэффициентом диффузии и составом привитого сополимера зависимость более сложная. Для характеристики морфологии привитых сополимеров в дополнение к данным по проницаемости были проведены исследования методами рентгеноструктурного анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты, полученные этим методом, подтвердили сделанный вывод о влиянии фазовой морфологии на свойства блок-сополимеров, привитых сополимеров и смесей. Авторы показали, что после экстракции гомополимера из привитого сополимера коэффи-

циент растворимости аргона не только увеличивается, но и его зависимость от объемной доли полистирола становится более линейной.

Одани и др. [50, 51] изучили проницаемость, диффузию и растворимость газов в стирол-бутадиен-стирольных блок-сополимерах. Для анализа результатов были использованы модели с параллельным и последовательным расположением элементов, поскольку морфология этих блок-сополимеров является двухфазной. В соответствии с этим авторы воспользовались подходом, предложенным Микаэлсом и Бикслером [24] для описания адсорбции и диффузии газов в кристаллическом полиэтилене. В частности, для интерпретации диффузионных данных они использовали фактор извилистости пути и фактор иммобилизации цепи. В соответствии с подходом Микаэла и сотрудников авторам удалось скоррелировать коэффициенты растворимости с силовыми константами Ленарда-Джонса для соответствующих газов.

Столлингс и др. [52] провели исследование переноса определенных газов через смеси поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО) и полистирола (ПС), полученные через раствор. Смеси ПФО—ПС считаются совместимыми (см. гл. 2 и 5), и полученные из раствора смеси прозрачны при всех соотношениях компонентов, причем каждая из смесей характеризуется одной определенной температурой стеклования. Температура стеклования смесей монотонно изменяется с изменением состава смеси. Коэффициенты проницаемости аргона и криптона, по данным этих авторов, монотонно изменяются с изменением состава композиции, однако поведение неона в смесях различного состава более сложно. На зависимости времени запаздывания диффузии от состава смеси наблюдается хорошо выраженный минимум, причем относительная величина минимума выражена более четко с увеличением диаметра проникающих веществ. Столлингс и др. [52] пришли к выводу, что процесс переноса в смесях, находящихся в стеклообразном состоянии, по всей видимости, характеризуется двухстадийными процессами адсорбции. Они предположили, что сложная зависимость коэффициентов диффузии от состава может быть следствием влияния состава смеси на местоположение адсорбции в этих стеклообразных смесях. Работа Столлингса, хотя в ней и отсутствуют данные по адсорбции и проницаемости под высоким давлением, является в настоящее время единственной работой, в которой исследован процесс переноса в стеклообразных смесях с совместимыми компонентами.

В заключение можно отметить, что газопроницаемость как в стационарном, так и в нестационарном режиме исследована для широкого круга полимерных смесей. Как правило, эти системы сложные и во многих случаях один из полимеров способен кристаллизоваться. Часто для описания процессов переноса в смесях применимы модели, отражающие многофазную природу смесей, хотя в нескольких исследованиях было проведено детальное количественное изучение влияния морфологии смесей на процессы с использованием данных дополнительных методов. Для стеклообразных смесей с совместимыми компонентами системати-

ческие исследования с широкой вариацией давлений не проводились, поэтому в настоящее время при анализе может быть использовано представление о двухстадийном процессе адсорбции.

III. АДСОРБЦИЯ ПАРОВ И ЖИДКОСТЕЙ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ

A. Механизмы переноса

Кейтс и Уайт были первыми исследователями, изучившими адсорбцию в смесях полимеров. В 1955 г. они опубликовали серию из трех статей [53—55], в которой были приведены данные по адсорбции водяных паров смесями полиакрилонитрила (ПАН) с целлюлозой, гидратцеллюлозой (вискозным шелком) и ацетатом целлюлозы. Из этих смесей были приготовлены три типа волокон. Адсорбция воды в системах ПАН—ацетат целлюлозы и ПАН—целлюлоза линейно зависела от состава смеси, а поведение системы ПАН—вискозный шелк было более сложным. Наличие двухфазной структуры в системе ПАН—вискозный шелк вытекало из данных по адсорбции, поскольку обогащенные ПАН смеси адсорбировали лишь небольшое количество антрахинонового красителя, в то время как чистое вискозное волокно абсорбировало этот же краситель очень быстро. Гомополимер ПАН вообще не абсорбировал этот краситель. Вероятно, в композициях, обогащенных ПАН, у красителя отсутствует возможность проникнуть через матрицу ПАН к дисперсной фазе шелка.

Кабассо и др. [56] исследовали адсорбцию смеси бензол—циклогексан в полимерных мембранах, изготовленных из смеси полифосфоната и ацетилцеллюлозы. Авторы утверждают, что эти компоненты образуют совместимые смеси, которые селективно адсорбируют бензол из смеси бензол—циклогексан. Хотя эти авторы пришли к выводу, что условия переноса в исследованных ими системах во многом сходны с условиями случая II, они представили свои данные в виде зависимости относительной адсорбции от квадратного корня из времени. Такое представление является особенно полезным для систем, перенос в которых контролируется диффузией и которые подчиняются закону Фика, даже если коэффициент диффузии зависит от концентрации. Кабассо и др. [56] подчеркнули, что для этой системы характерна сильная концентрационная зависимость коэффициента диффузии, причем коэффициент диффузии бензола резко возрастает при увеличении концентрации бензола в мембране. Данные по относительной адсорбции бензола из бензол-циклогексанового (1:1) раствора для серии мембран, изготовленных из смесей полифосфонат—ацетилцеллюлоза, приведены на рис. 10.8, на котором по абсциссе отложен корень квадратный из времени. Авторы отметили несколько качественных характеристик, позволяющих отнести эти данные к случаю II для переноса, однако они не анализировали данные по относительной адсорбции в зависимости от

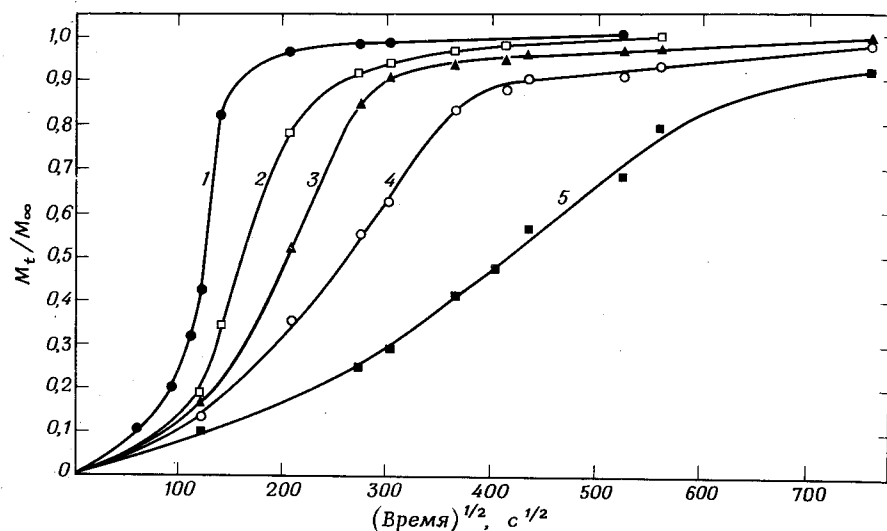


Рис. 10.8. Зависимость относительной адсорбции бензола из бензол-циклогексанового (1:1) раствора от квадратного корня из времени для смесей полифосфоната (ПФ) и ацетата целлюлозы (АЦ) при температуре 30 °С [56].

Содержание ПФ, вес. %: 1) 50; 2) 40; 3) 30; 4) 20; 5) 0 (ацетат целлюлозы).

времени. Они пришли к выводу, что их результаты описываются зависимостью, в которой показатель степени у времени больше, чем соответствующий показатель для суперслучая II [19]. Если значения M_t/M_∞ , отложенные на рис. 10.8, представить в зависимости от времени в первой степени, как показано на рис. 10.9, то становится очевидным, что для всех смесей действительно характерен случай II переноса и что для гомополимера ацетилцеллюлозы процесс адсорбции описывается законом Фика. Авторы подчеркнули также, что скорость адсорбции монотонно изменяется с изменением состава смеси.

Хопфенберг с сотр. [3, 19, 57—59] провели детальное исследование кинетики адсорбции и равновесной адсорбции нормальных алканов, особенно *n*-гексана, в смесях атактического полистирола (ПС) и поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (ПФО), полученных в виде пленок из раствора. В этих работах систематически исследовано влияние температуры, активности адсорбирующихся низкомолекулярных веществ, состава смеси и термической предыстории на кинетику адсорбции и ее равновесное значение в смесях ПС—ПФО, которые считаются совместимыми во всей области составов [59].

Джакс и др. [57] обнаружили, что равновесная растворимость *n*-гексана в смесях ПС—ПФО [60] монотонно возрастает с увеличением со-

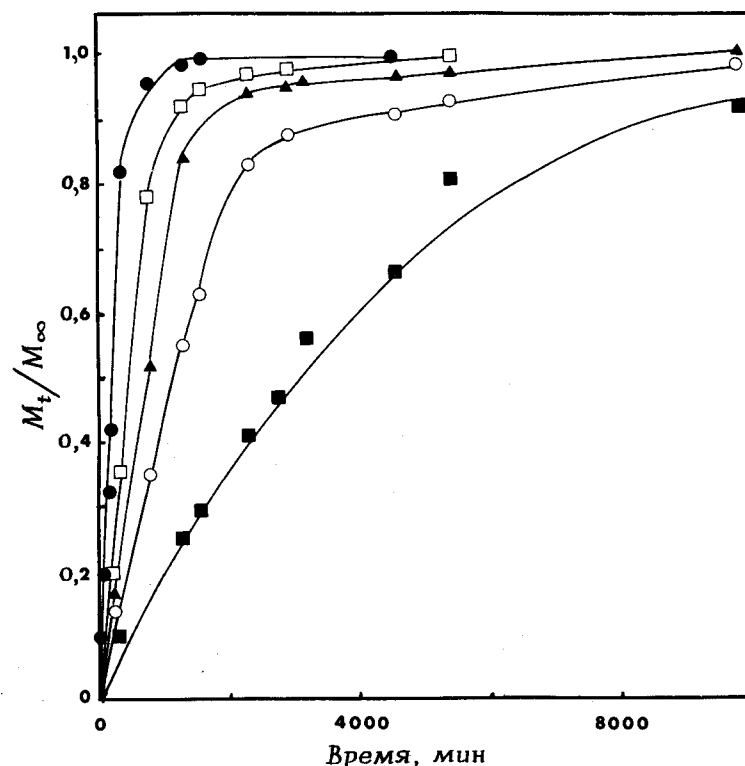


Рис. 10.9. Зависимость относительной адсорбции бензола от времени в первой степени для смесей ПФ—АЦ по данным рис. 10.8.

держания ПФО в смеси при активности пара 0,775 (отношение парциального давления *n*-гексана к давлению его пара). В отличие от этого равновесная адсорбция характеризуется глубоким минимумом (при изменении состава смеси) для вещества с большей активностью [3], что ясно видно из рис. 10.10. Эту особенность удалось объяснить путем сравнения изотерм адсорбции для смесей различного состава, в результате которого была установлена зависимость понижения температуры стеклования смеси от содержания в ней *n*-гексана. Данное объяснение является достаточно общим и применимо для целого класса систем, а не только для исследованных в этих работах.

Изотермы адсорбции *n*-гексана для исходных компонентов и для смеси состава 50:50 приведены на рис. 10.11. При больших значениях активности адсорбата изотермы для ПС и для смеси пересекаются. Камбур [61] постулировал, что равновесная растворимость *n*-гексана в стеклах линейно зависит от активности адсорбата до тех пор, пока

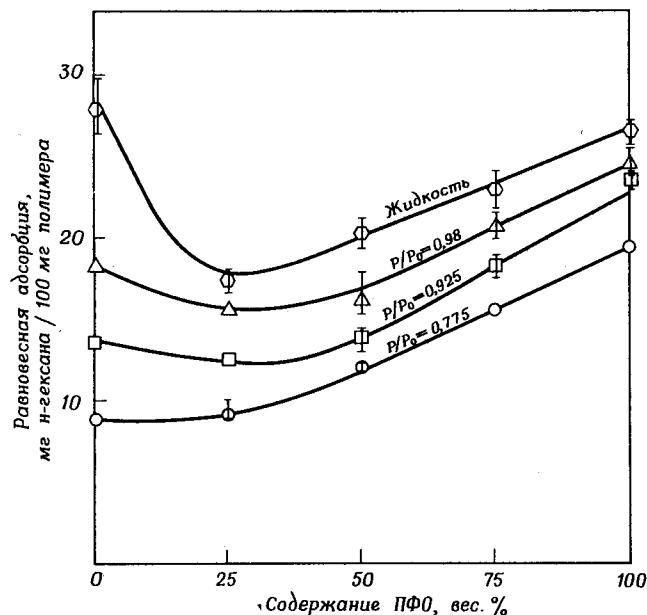


Рис. 10.10. Зависимость равновесной адсорбции *n*-гексана от состава смеси ПС—ПФО для различных значений активности пара при 40°C [3].

концентрация адсорбата не достигает такого значения, при котором температура стеклования понижается до температуры эксперимента. За пределами таких значений концентраций (активности) растворимость адсорбата сильно возрастает с увеличением его активности. Этот переход от адсорбции на стадии низкой активности к адсорбции на стадии высокой активности не наблюдается для адсорбции *n*-гексана в чистом ПФО, поскольку, вероятно, при данной температуре не достигается необходимая для эффективного понижения температуры стеклования концентрация адсорбата при всех возможных значениях его активности. Эффективные значения температур стеклования, определенные для образцов с равновесным содержанием *n*-гексана методом дифференциального термического анализа, хорошо согласуются с данными, полученными на основании анализа формы изотерм адсорбции [3].

При всех исследованных температурах и значениях активности адсорбата кинетика адсорбции описывается соотношениями, характерными для случая II. Кроме того, зависимость скорости адсорбции от состава качественно аналогична зависимости равновесной адсорбции от состава. Это качественное подобие кинетических и равновесных закономерностей является следствием линейного соотношения между логарифмом скорости адсорбции и равновесной концентрацией адсорбата.

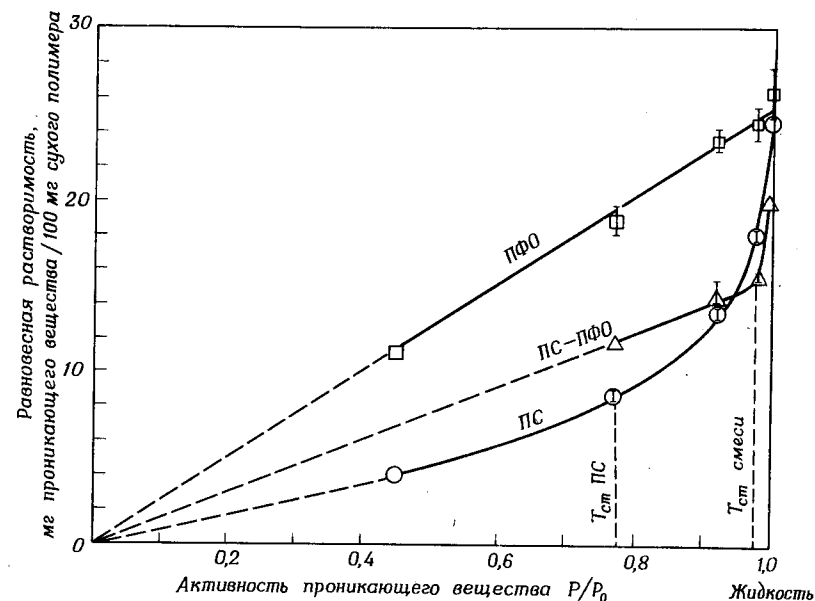


Рис. 10.11. Изотермы адсорбции *n*-гексана при 40°C для ПС, ПФО и смеси ПС—ПФО состава 50:50 [3].

Было установлено, что это соотношение не зависит ни от состава смеси, ни от активности адсорбата. Существование такого однозначного соотношения между скоростью адсорбции и равновесной концентрацией *n*-гексана можно считать вполне закономерным, так как осмотическое давление, возникающее в результате набухания, возрастает с увеличением равновесной концентрации адсорбата. Таким образом, зависящий от напряжения и релаксационных процессов перенос вещества оказывается сильно зависящим и от объемного набухания полимера. Например, двукратное увеличение равновесной концентрации адсорбированного вещества в полимере приводит к возрастанию скорости адсорбции в десять тысяч раз.

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что изотермы адсорбции могут пересекаться и что между скоростью адсорбции и равновесным значением растворимости может существовать как монотонная, так и очень сильно выраженная зависимость. В частности, при низких активностях равновесная адсорбция монотонно изменяется с изменением состава смеси. В области значений активности, где изотермы пересекаются, на зависимости скорости адсорбции и равновесной адсорбции от состава смеси наблюдается минимум. Более того, как следует из представленных на рис. 10.12 данных Джакса и Хопфенберга [58], фронт

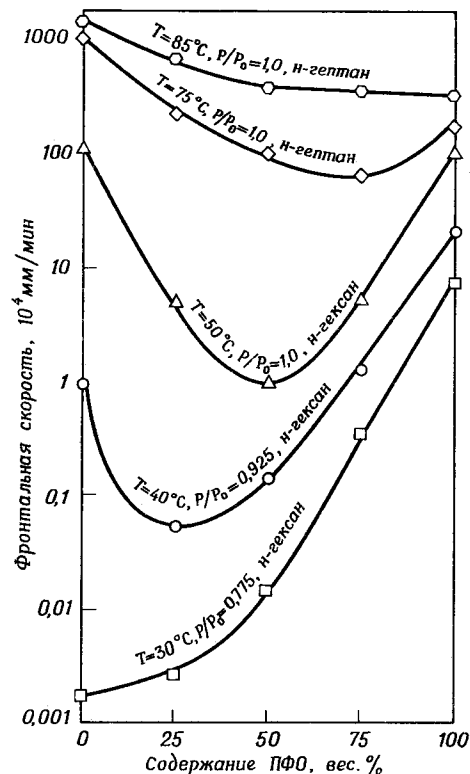


Рис. 10.12. Фронтальная скорость адсорбции для случая II при различных значениях активности в зависимости от состава смеси ПС—ПФО [58].

Фронтальная скорость проникновения *n*-гексана в образец смеси монотонно изменяется с изменением состава смеси, как в случае, когда все образцы находятся в каучукоподобном состоянии ($T = 85^\circ\text{C}$, $P/P_0 = 1,0$, *n*-гептан), так и в том случае, когда образцы находятся в стеклообразном состоянии ($T = 30^\circ\text{C}$, $P/P_0 = 0,775$, *n*-гексан). Однако на этих же зависимостях хорошо видны минимумы при таких соотношениях активности — температура, которые способствуют переходу смесей, обогащенных ПС, в каучукоподобное состояние, а смесей, обогащенных ПФО, — в стеклообразное состояние [58]. Вероятно, еще более впечатляющим является тот факт, что в то время как при активности 0,775 скорость адсорбции в образцах, обогащенных ПФО, в 10000 раз выше по сравнению со скоростью адсорбции гомополимером ПС, в каучукоподобном равновесном состоянии смеси (жидкий *n*-гептан, 85°C) скорость адсорбции у ПС выше, чем у ПФО.

Позднее Хопфенберг и др. [59] изучили влияние термического отжига на кинетику и равновесную адсорбцию в такой системе. Отжиг проводили при температурах на 20°C выше температуры стеклования соответствующей смеси. За исключением чистого полистирола, скорость адсорбции при всех составах смеси сильно зависела от отжига. Такое поведение было связано с уменьшением свободного объема в результате отжига. Для чистого исходного полистирола денсификация проходила, по-видимому, достаточно быстро уже в процессе первичной сушки, и потому при последующем отжиге изменения плотности были невелики. Для всех других исследованных составов смесей [58] отжиг сопровождался монотонным увеличением плотности с увеличением содержания ПФО в системе. Соответственно скорость адсорбции *n*-гексана в таких смесях монотонно понижалась с увеличением содержания подвергнутого отжигу ПФО [59]. В частности, после отжига в течение 24 ч скорость адсорбции в чистом полифениленоксиде уменьшилась на два порядка величины, однако это влияние отжига постепенно нивелировалось по мере увеличения содержания полистирола в системе. Уменьшение свободного объема при отжиге приводило к замедлению скорости адсорбции, так что во всех образцах после отжига процесс переноса соответствовал суперслучаю II [19], за исключением, конечно, чистого полистирола, для которого оставался характерным случай II переноса, поскольку отжиг не сопровождался заметным изменением свободного объема.

Эти результаты позволяют предположить, что в таких системах имеется эффективный свободный объем, который представляет собой сумму остаточного свободного объема, являющегося функцией термической предыстории, и свободного объема, возникающего вследствие адсорбции низкомолекулярного вещества. Вероятно, этот эффективный свободный объем инициирует возникновение за счет осмотического давления напряжений, которые в свою очередь приводят к характерной зависимости скорости адсорбции — она оказывается функцией лишь «эффективного свободного объема». В принципе наблюдаемая скорость адсорбции является однозначной функцией термической предыстории (она приводит к возникновению определенного свободного объема) и дополнительного «свободного объема», появляющегося в результате адсорбции низкомолекулярного вещества. Таким образом, адсорбция не зависит от состава смеси и активности адсорбата.

Величина равновесной растворимости адсорбата для смесей всех составов не зависит от отжига [59]. Эти результаты согласуются с более ранними наблюдениями [62], которые свидетельствуют о том, что в то время как скорость адсорбции очень сильно изменяется с изменением степени остаточной ориентации, равновесная растворимость оказывалась, по данным измерения двулучепреломления, фактически не зависящей от изменения ориентации.

Б. Термодинамическое исследование полимерных смесей методом адсорбции паров

В принципе критерий совместимости компонентов в смеси может быть установлен на основании термодинамического анализа взаимодействий полимер—полимер. Для низкомолекулярных соединений определение активности компонентов в жидкой смеси путем изучения равновесия пар—жидкость или твердое тело—жидкость позволяет охарактеризовать взаимодействие двух жидких компонентов. В связи с нелетучестью полимеров для смесей полимер—полимер нельзя изучить равновесие пар—жидкость. Для характеристики взаимодействий полимеров в смеси в последнее время определяли [63—65] понижение температуры плавления (равновесие твердое тело—жидкость) (см. гл. 4 и 5). Однако для этого метода характерны определенные кинетические и морфологические осложнения, и, кроме того, он неприменим к таким системам, в которых ни один из компонентов не способен кристаллизоваться.

Для жидкостей с низкой вязкостью теплоты смешения можно определить непосредственными калориметрическими измерениями. По вполне очевидным причинам этот метод непосредственно неприменим для смесей полимеров с высокими молекулярными весами компонентов, хотя для олигомеров с относительно невысокой вязкостью он был использован [66]. Довольно трудоемкая калориметрическая методика была применима для непрямого определения теплот смешения двух полимеров [67—71]. Для этого теплоту растворения смеси сравнивали с теплотами растворения каждого полимера, а затем проводили анализ термодинамического цикла (с использованием закона Гесса), на основании которого вычисляли теплоту смешения двух полимеров. Однако точность значений теплот смешения полимеров, рассчитанных этим методом, невысока, поскольку включает определение разностей величин, которые трудно измерить с высокой точностью.

Недавно для определения теплот смешения был использован другой подход [72—74], основанный на изучении равновесной адсорбции паров полимерной смесью в твердом состоянии (с термодинамической точки зрения этот метод аналогичен методу исследования растворов двух полимеров) (см. также гл. 4). Анализ равновесной адсорбции паров смесью полимеров позволяет получить информацию относительно взаимодействия полимер—полимер. Количество адсорбированного пара зависит от его взаимодействия со смесью. Путем сравнения этого взаимодействия с взаимодействием пара с каждым компонентом можно определить взаимодействие полимерных компонентов в смеси.

Этот анализ проще всего провести для термодинамической модели с использованием теории Флори—Хаггинса [75]. Приведенный ниже простейший вариант этого анализа позволит выявить его преимущества и ограничения, а также рассмотреть экспериментальные возможности использования этого метода для изучения термодинамики смесей.

Согласно теории Флори—Хаггинса, химический потенциал каждого компонента μ_i смеси полимера 2 и полимера 3 может быть выражен следующими уравнениями:

$$\mu_2 - \mu_2^0 = RT [\ln(1 - \phi_{30}) + (1 - \bar{V}_2/\bar{V}_3)\phi_{30} + \chi_{23}\phi_{30}^2], \quad (26)$$

$$\mu_3 - \mu_3^0 = RT [\ln \phi_{30} + (1 - \bar{V}_3/\bar{V}_2)(1 - \phi_{30}) + \chi_{32}(1 - \phi_{30})^2], \quad (27)$$

где μ_i^0 — химический потенциал чистого полимера i , ϕ_{i0} — объемная доля i -го полимера в бинарной полимерной смеси без низкомолекулярного вещества и χ_{ij} — соответствующие параметры взаимодействия, связанные соотношением [75]

$$\chi_{32} = (\bar{V}_3/\bar{V}_2)\chi_{23}, \quad (28)$$

в котором \bar{V}_i — молярный объем i -го полимера. Если оба полимера имеют большой молекулярный вес (в пределе — бесконечный), то для смешения полимеров, т. е. для образования гомогенной фазы, χ_{23} и χ_{32} должны быть отрицательными (см. гл. 2).

Если пар вещества 1 адсорбируется в каждом из чистых полимеров i и его равновесная объемная доля составляет ϕ_i , то химический потенциал μ_i и активность пара a_i выражается уравнением

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln a_i = RT [\ln \phi_i + (1 - \phi_i) + \chi_{1i}(1 - \phi_i)^2], \quad (29)$$

причем, согласно теории Флори—Хаггинса, предполагается, что молекулярные веса или молярные объемы обоих полимеров очень велики. В этом уравнении χ_{1i} представляет собой соответствующий параметр взаимодействия i -го полимера с паром растворителя. Для проведения анализа необходимо так выбрать систему, чтобы χ_{1i} не зависел от ϕ_i . Активность пара растворителя, адсорбированного гомогенной смесью полимеров 2 и 3 (и в этом случае молекулярные веса полимеров предполагаются достаточно большими), выражается уравнением

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + (\chi_{12}\phi_2 + \chi_{13}\phi_3)(1 - \phi_1) - \chi_{23}\phi_2\phi_3, \quad (30)$$

в котором параметр взаимодействия между полимерами определяется уравнениями (1) и (2), полученными в работе [64]:

$$\chi'_{23} = (\bar{V}_1/\bar{V}_2)\chi_{23} = (\bar{V}_1/\bar{V}_3)\chi_{32}. \quad (31)$$

Величины ϕ_2 и ϕ_3 в уравнении (30) представляют объемные доли каждого полимера в тройной системе и связаны с соответствующими величинами, входящими в уравнение для системы, не содержащей растворитель, следующим образом:

$$\phi_2 = \phi_{20}(1 - \phi_1), \quad (32)$$

$$\phi_3 = \phi_{30}(1 - \phi_1). \quad (33)$$

Легко показать, что уравнение (30) может быть представлено в виде уравнения (29), если χ_{1i} заменить на

$$\chi_{1b} = \chi_{12}\phi_{20} + \chi_{13}\phi_{30} - \chi_{23}\phi_{20}\phi_{30}, \quad (34)$$

где χ_{1b} — эффективный параметр взаимодействия растворителя с гомогенной смесью, которая в этом случае считается единым компонентом. Если $\chi'_{23} = 0$, то эффективный параметр взаимодействия растворителя со смесью является средневесовым по отношению к параметрам взаимодействия растворителя с индивидуальными полимерами. Если $\chi'_{23} < 0$, то эффективное значение параметра χ_{1b} больше этой величины. Доля адсорбированного пара ϕ_1 уменьшается при увеличении параметра взаимодействия. Таким образом, ясно, что, когда взаимодействие между компонентами 2 и 3 более благоприятно, т. е. χ'_{23} становится более отрицательным, доля адсорбированного пара уменьшается. Другими словами, это означает, что, если взаимодействие между компонентами 2 и 3 возрастает, их смесь должна взаимодействовать с растворителем в относительно меньшей степени по сравнению с чистыми компонентами 2 и 3. Пример такого поведения для совместимой смеси ПС — ПФО приведен на рис. 10.10. При $\chi'_{23} > 0$ величина адсорбированного пара должна возрастать по сравнению с условиями, когда $\chi'_{23} = 0$. Однако этот случай характеризует неустойчивую ситуацию, поскольку такая смесь в предположении очень больших значений молекулярных весов компонентов будет разделяться на две полимерные фазы.

С точки зрения фазового разделения интересно рассмотреть предельный случай такой смеси, когда фазы образованы чистыми компонентами 2 и 3. Предполагается, что фазы не оказывают взаимного влияния на величину адсорбции пара, хотя иногда в результате механических напряжений такое влияние может проявляться. В равновесных условиях средняя равновесная доля адсорбированного пара определяется уравнением

$$\phi_1 = \frac{[\phi_{12}/(1 - \phi_{12})]\phi_{20} + [\phi_{13}/(1 - \phi_{13})]\phi_{30}}{1/(1 - \phi_{12}) + 1/(1 - \phi_{13})}, \quad (35)$$

в котором ϕ_{12} и ϕ_{13} — величины адсорбции в чистых компонентах 2 и 3 при активности, определяемой уравнением (29). Если ϕ_{12} и ϕ_{13} малы по сравнению с единицей или если $\phi_{12} = \phi_{13}$, то уравнение (35) приобретает простой вид

$$\phi_1 = \phi_{12}\phi_{20} + \phi_{13}\phi_{30}. \quad (36)$$

Этим уравнениям не удастся придать вид уравнения (29). Это озна-

чает, что для смеси не существует единственного эффективного параметра χ_{1c} . Если уравнение (29) использовать для расчета эффективного параметра χ_{1c} на основании экспериментальной изотермы адсорбции по точкам, то будет получена величина χ_{1c} , являющаяся функцией ϕ_1 , несмотря на то что χ_{12} и χ_{13} не являются таковыми. Зависимость параметра χ_{1c} от ϕ_1 свидетельствует о том, что смесь не однофазна. В связи с этим при постановке подобных экспериментов важно так подобрать растворитель и интервалы активности, чтобы χ_{12} и χ_{13} не зависели от ϕ_1 , или же использовать другую модель процесса. В противном случае такой анализ может привести к ошибочным результатам. Точно так же данный анализ становится некорректным, если χ'_{23} зависит от ϕ_1 . Однако требование, чтобы χ_{23} не зависел от ϕ_{30} , не обязательно.

Если ϕ_1 очень мала, что достигается при достаточно низких значениях a_1 , то изотерма адсорбции, т. е. зависимость ϕ_1 от a_1 , линейна [75], и уравнение (29) переходит в

$$a_1 = \phi_1 \exp(1 + \chi_{1i}). \quad (37)$$

Применение уравнения (37) к каждому из компонентов с одновременным использованием уравнения (36) приводит к следующим соотношениям:

$$\phi_1 = \frac{a_1}{\exp(1 + \chi_{12})} \phi_{20} + \frac{a_1}{\exp(1 + \chi_{13})} \phi_{30}, \quad (38)$$

$$a_1 = \phi_1 \left[\frac{\phi_{20}}{\exp(1 + \chi_{12})} + \frac{\phi_{30}}{\exp(1 + \chi_{13})} \right]^{-1} \quad (39)$$

В этом случае на основании уравнения (37) можно определить эффективный параметр χ_{1c} таким образом, чтобы при этом выполнялось уравнение (39). Это достигается путем исключения параметра a_1 из уравнения (37) и (39), что дает

$$\exp(\chi_{1c}) = \left[\frac{\phi_{20}}{\exp \chi_{12}} + \frac{\phi_{30}}{\exp \chi_{13}} \right]^{-1} \quad (40)$$

или, после некоторых преобразований,

$$\chi_{1c} = \chi_{12} - \ln \{1 + [\exp(\chi_{12} - \chi_{13}) - 1] \phi_{30}\}. \quad (41)$$

Если разность $(\chi_{12} - \chi_{13})$ не очень велика, уравнение (41) можно представить в более простом виде, разлагая экспоненту и логарифмическую функцию в ряд и пренебрегая третьим и более высокими членами в этой разности:

$$\chi_{1c} = \chi_{12}\phi_{20} + \chi_{13}\phi_{30} - 1/2(\chi_{12} - \chi_{13})^2 \phi_{20}\phi_{30}. \quad (42)$$

Сравнивая это соотношение с уравнением (34), можно получить выражение для «кажущегося» параметра взаимодействия полимер—полимер

$$(\chi'_{23})_c = 1/2 (\chi_{12} - \chi_{13})^2. \quad (43)$$

Эта величина ни при каких условиях не может быть отрицательной. Для полимеров высокого молекулярного веса однофазная смесь не стабильна, если величина χ'_{23} положительна. Таким образом, этот анализ должен приводить к заключению, что система является двухфазной, если при $\chi_{12} \neq \chi_{13}$ величина χ'_{23} положительна. Однако если $\chi_{12} = \chi_{13}$, то на основании данных по адсорбции пара значение $\chi'_{23} = 0$ для двухфазной системы, даже если реальный параметр взаимодействия сугубо положителен. Поскольку такая ситуация вполне возможна, то в этом случае (однофазная смесь при значении параметра χ_{23} , очень близком к нулю) легко сделать неверный вывод. Во избежание этого для систем с неизвестной совместимостью компонентов очень важно выбрать растворитель таким образом, чтобы $\chi_{12} \neq \chi_{13}$. Если же известно, что смесь является устойчивой однофазной системой, это требование не обязательно. Для выявления различий в адсорбции смеси по сравнению с чистым полимером, обусловленных отрицательным значением χ'_{23} , удобным может оказаться такой выбор растворителя, когда $\chi_{12} = \chi_{13}$.

Если молекулярные веса полимеров не очень велики, то в приведенные выше уравнения необходимо ввести дополнительные члены [75]. Для упрощения здесь они не рассматриваются. В этом случае необходимо знать точные значения молекулярных весов компонентов.

Часто система представляет собой смесь двух аморфных фаз и кристаллической фазы одного из компонентов. Как правило, пары не проникают в кристаллиты, и если доля адсорбата невелика, то степень кристалличности не меняется. С этими оговорками этот метод может быть применен и к кристаллическим смесям. Однако следует иметь в виду, что полученные на основании анализа всей смеси параметры ϕ_1 , ϕ_{20} и ϕ_{30} не представляют интереса. Такой анализ целесообразен лишь в том случае, если он относится только к аморфной фазе, в которой происходит адсорбция растворителя. Если в смеси кристаллизуется лишь компонент 2 и если объемная степень кристалличности смеси в отсутствие растворителя равна ϕ_c , то в уравнениях (26)—(44) необходимо использовать следующие выражения для состава смеси:

$$(\phi_1)_a = \phi_1 / (1 - \phi_c), \quad (44)$$

$$(\phi_{20})_a = (\phi_{20} - \phi_c) / (1 - \phi_c), \quad (45)$$

$$(\phi_{30})_a = \phi_{30} / (1 - \phi_c). \quad (46)$$

IV. МЕМБРАНЫ ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

А. Незаряженные мембраны

Мембраны, служащие для селективного разделения многокомпонентных газовых и жидких смесей, должны обладать высокой производительностью и достаточной селективностью, чтобы в большинстве случаев разделение осуществлялось в одну стадию. В дополнение к этим жестким требованиям для мембран необходима химическая устойчивость при заданных температурах и значениях pH смесей. Хотя обычно мембраны закрепляют на определенных подложках, тем не менее они должны обладать достаточной механической прочностью, допускающей их установку и эксплуатацию. Часто к тому же требуется устойчивость селективных мембран к биологически активным веществам.

Во многих случаях полимеры обладают достаточной селективностью для обеспечения разделения двух- или многокомпонентных смесей в одностадийных процессах, однако полимерные пленки, толщина которых больше примерно 0,025 мм, не могут обеспечить предъявляемые к ним промышленностью требования по производительности.

В 1960 г. Лоуб и Сорираян [76a] решили эту проблему, синтезировав ацетатцеллюлозные мембраны, которые обладали одновременно высокой проницаемостью и достаточной селективностью, позволяющей проводить одностадийное обессоливание соленой воды. Предложенная ими конструкция представляла собой тонкую плотную пленку ацетата целлюлозы, нанесенную на тонкую пористую подложку. Верхняя плотная пленка, толщина которой обычно была менее 1 мкм, обладала селективностью по отношению к воде, что позволяло удалять из нее хлористый натрий. Пористая подложка толщиной более 100 мкм обеспечивала механическую прочность этой конструкции. Такая двухслойная мембранная конструкция, в которой один из слоев придает мембране прочность, а другой обеспечивает селективный перенос, наиболее эффективна в биологических мембранах. Современные мембраны представляют собой тонкие полые волокна (том 2, гл. 16), стенки которых образованы слоем пористого материала, не обладающего какой-либо селективностью, и нанесенным на него слоем, определяющим селективность и производительность мембраны, как показано на рис. 10.13,а.

Создание асимметричных селективных мембран является примером использования в практических целях свойств полимерных композиций. Проницаемость, селективность, механическая и термическая устойчивость, а также pH-стабильность определяются типом полимера и его морфологией.

Для контролируемой подачи биологически активных веществ [76b] используются конструкции из слоистых композитов (рис. 10.13,б). В простейшем виде такая конструкция представляет собой сердечник, содержащий биологически активное вещество и окруженный поли-

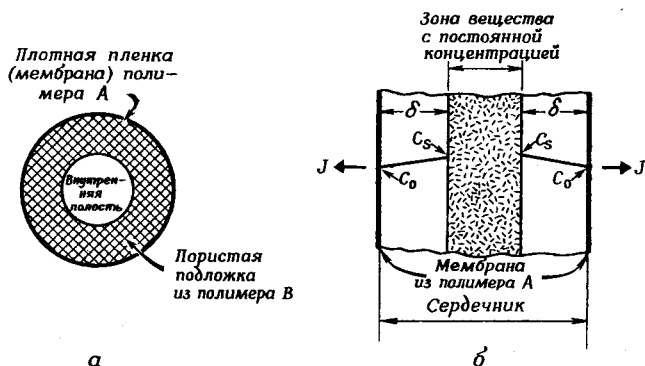


Рис. 10.13. Конструкции приборов на основе мембран из смесей полимеров.

а — поперечное сечение полого волокна; б — матричный прибор Хигучи с контролирующими скорость потока мембранами (растворенное вещество находится в полимерной матрице-сердечнике).

мерными мембранами, контролирующими процессы переноса, причем проницаемость этих мембран для растворенного вещества значительно меньше, чем проницаемость полимерного сердечника. Такая конструкция обеспечивает постоянную скорость подачи, если диффузионное сопротивление материала сердечника предельно мало по сравнению с сопротивлением контролирующих скорость переноса полимерных мембран.

Во многих случаях, хотя проницаемость сердечника намного выше проницаемости слоев, определяющих скорость процесса переноса, относительно толстый сердечник создает значительные диффузионные сопротивления по мере того, как биологически активный компонент удаляется из сердечника. Обычно в исходном состоянии находящееся в сердечнике растворенное вещество представляет собой дисперсию частиц в матрице, насыщенной этими частицами. По мере удаления растворенного вещества в сердечнике устанавливается резкая граница, разделяющая его на две зоны (см. рис. 10.13, б). Центральная зона будет по-прежнему характеризоваться постоянной концентрацией растворенных частиц. Однако вблизи наружных мембран концентрация растворенных частиц уменьшается. В результате существования диффузионного сопротивления в этой зоне сердечника в псевдостационарном состоянии возникает линейный градиент концентрации. Математическая модель, адекватно описывающая эти процессы, характеризуется следующим уравнением:

$$J = J_{\max} (C_0/C_s) = J_{\max} [1 + (J_{\max} \delta / C_s D_g)], \quad (47)$$

в котором J — поток растворенного вещества в любой момент времени, а J_{\max} — максимальный поток вещества, т.е. тот поток, который суще-

ствует до появления двух зон в сердечнике. Величина C_s в этом уравнении характеризует растворимость вещества в материале сердечника, δ — толщина области сердечника, прилегающей к мембранам, в которой запас растворенных частиц истощается, и C_0 — концентрация частиц непосредственно вблизи мембран. Член $J_{\max} \delta / C_s D_g$ представляет собой отношение проницаемости мембраны к диффузионной проводимости сердечника. Если это отношение мало по сравнению с единицей или если $C_0 \approx C_s$, растворенные частицы будут удаляться из такого прибора с постоянной скоростью, эквивалентной J_{\max} . Напротив, при значительном диффузионном сопротивлении наблюдаемый поток будет меньше потока, соответствующего удельной проницаемости мембраны.

Обессоливающие мембраны и описанные выше приборы контролируемого потока служат примером слоистых структур, характеризующихся аддитивными свойствами. В общем случае создание мембран из полимерных смесей определяется возможностью использования необходимых транспортных свойств основного полимера. Применение в качестве материалов мембран действительно совместимых смесей полимеров позволяет непрерывно менять свойства мембран путем изменения состава смеси.

Станнет и Хопфенберг с сотр. [77—80] сделали попытку использовать для получения мембран хорошие механические свойства и нечувствительность к воде полистирола и прекрасную способность к массопереносу ацетата целлюлозы. Для этого они прививали стирол к ацетату целлюлозы. Их исследование показало, что прививка в большинстве случаев приводит к образованию многофазной смеси, в которой наряду с привитым сополимером имеется и гомополимер. Результаты по адсорбции воды, а также данные по стационарной проницаемости воды и соли в таких системах хорошо согласуются с представлением, что домены полистирола диспергированы в матрице ацетата целлюлозы. Прививка улучшает сопротивление уплотнению ацетата целлюлозы. Хотя селективность ацетата целлюлозы при этом не изменялась, однако адсорбция воды, а следовательно, и проницаемость для воды понижалась. Большинство полученных в этих работах результатов касается характеристики структуры монолитных мембран, однако были исследованы также асимметричные мембраны, полученные из привитых систем, и была сделана также попытка получить асимметричные структуры из чистого привитого сополимера [80].

Солтонстол и сотр. [81] сообщили о получении мембран из смесей триацетата (ТАЦ) и диацетата (ДАЦ) целлюлозы. Эти мембраны оказались применимыми для одностадийного обессоливания морской воды, причем степень извлечения из воды, содержащей примерно 3,5% растворенной соли, составляла 99,9%.

Продолжая свои ранние работы по изучению адсорбции бензол-циклогексановых растворов смесями полифосфонатов и ацетата целлюлозы [56], Кабассо и др. [82] исследовали проницаемость различных химических соединений, имеющих структуру 6-членных колец, через

мембраны из таких смесей полимеров. Результаты по проницаемости, полученные в этом исследовании, хорошо согласуются с данными ранних исследований по изучению адсорбции. Это соответствие подтверждает предположение о том, что перенос в таких системах контролируется процессом молекулярной диффузии.

Проницаемость таких мембран возрастает экспоненциально с температурой, а также с увеличением концентрации бензола в растворе. Кроме того, проницаемость мембран возрастает с увеличением содержания полифосфоната в смеси. В этом же исследовании описаны предварительные результаты по созданию высокопроизводительных асимметричных мембран из таких совместимых смесей и сделан вывод, что эти совместимые смеси могут быть использованы для создания мембран с регулируемой селективностью.

Шхори и Джагур—Гродзински [83] исследовали селективную проницаемость смесей поливинилпирролидона и сополимеров на основе краун-эфиров. В основную цепь ароматического полиамида были введены 6-членные циклы краун-эфира. Установлено, что 8-членные циклы краун-эфиров обуславливают хорошую адсорбцию натриевой соли из водных растворов. Присутствие в смеси гидрофильного поливинилпирролидона приводит к сильному возрастанию проницаемости воды через такую смесь. Хотя авторы этой работы предположили, что устойчивость мембран из такой смеси полимеров в водных растворах свидетельствует о совместимости компонентов в смеси, однако вполне вероятно, что устойчивость смесей к воде является следствием диспергирования фазы, обогащенной поливинилпирролидоном, в непрерывной полиамидной фазе. Проницаемость воды через такие мембраны была примерно на порядок выше, чем через мембраны из соответствующего немодифицированного ароматического полиамида. Степень извлечения соли такими смесевыми мембранами составляла 95—99,5%.

Мисухара с сотр. [84] получал мембраны для диализа из смеси поливинилпирролидона и полиуретана. В этой работе описаны особенности структуры использованных полиуретанов и приведены данные по скорости диализа, которая оказалась примерно в два раза выше по сравнению со скоростью обычных целлофановых диализных мембран.

В 1973 г. в Японии были запатентованы мембраны обратного осмоса, полученные смешением гидрофильно-гидрофобных привитых или блок-сополимеров с гомополимером, содержащим соответствующие гидрофильные фрагменты привитого или блок-сополимера. В качестве гидрофильного полимера использовали поливинилпирролидон или полиакриловую кислоту [85].

Б. Заряженные мембраны, содержащие полиэлектролитные комплексы

Грегор и др. [86—88] описали синтез и свойства ион-селективных мембран из смесей, один из компонентов которых являлся полиэлектро-

литом, а второй — обычным незаряженным полимером. В этих исследованиях была предпринята попытка модифицировать пленкообразующий незаряженный термостабильный полимер полиионами для придания полимерной матрице устойчивости к воздействию влаги. Обычный метод получения ионообменных смол или ионообменных мембран заключается в сшивании водорастворимого полимера подходящим мономером, например дивинилбензолом, с целью перевести в нерастворимую форму ионогенный полимер. Грегор с сотрудниками попытались использовать двухфазную гидрофильно-гидрофобную смесь полимеров для получения мембран с высокой плотностью зарядов.

Сначала для этой цели была использована смесь полистиролсульфокислоты с пленкообразующим материалом дайнел, представляющим собой сополимер акрилонитрила и винилхлорида. В последующих двух работах на эту тему в качестве ион-селективных полиэлектролитов применяли поликарбоновую кислоту и полимеры с четвертичными атомами азота в основной цепи. Полученные в этой ранней серии исследований результаты привели к выводу, что свободный обмен ионами между проходящим через мембрану раствором и полиэлектролитным компонентом мембраны оказывается затрудненным из-за агломерации полиэлектролитного компонента в гидрофобной матрице полимера. Однако спустя примерно 20 лет Грегор с сотрудниками опубликовал серию статей [89—916], в которых было показано, что мембраны из смеси полистиролсульфокислоты и поливинилиденфторида очень эффективны для ультрафильтрации, что позволяет использовать их для обогащения белков [89], для первичной очистки сточных вод [90] и осветления сточных вод на целлюлозно-бумажных производствах [91а]. Во всех этих случаях при синтезе смесевых мембран и трактовке полученных результатов авторы исходили из предположения о доменной структуре мембран, образующейся вследствие диспергирования полиэлектролитного компонента в жесткой механически стабильной пленке неэлектролитного компонента.

В 1974 г. Каплан и Соллнер [92—94] описали методы получения и результаты исследования мембран на основе коллоидных матриц, в порах которых находились полиэлектролиты. Для получения таких мембран использовали два метода. Простой «растворный» метод заключался в получении мембран из смешанного раствора полиэлектролита и инертного полимера, образующего матрицу. Несовместимость довольно произвольно выбранных полимеров приводила к фазовому разделению, вследствие которого мембраны оказались механически нестойкими.

В «адсорбционном» методе полиэлектролит вводился в сильно пористые коллоидные мембраны из водного раствора. Свойства полученных таким способом мембран зависят от ионной силы проходящего через мембрану раствора и степени свернутости или вытянутости молекул полиэлектролита, находящихся в порах матрицы. Такие компо-

зитные мембраны, в которых поры заполнены полиэлектролитами, оказались эффективными ионообменниками.

В пионерских работах Грегора и Соллнера для получения мембран был использован двухфазный характер структуры полимерных смесей, т.е. была сделана попытка соединить путем смешения полимеров хорошие транспортные свойства полиэлектролита и высокие механические свойства неионогенного полимера.

В противоположность этому подходу Микаэлс с сотр. [95—97] синтезировал и охарактеризовал продукты взаимодействия поликатионов и полианионов (поликомплексы), образующие совместимые однофазные полимерные смеси. Такие поликомплексы, названные *полисолями*, совершенно нерастворимы в водных растворах со слабой ионной силой. Пленки из таких смесей могут быть получены отливкой из растворов, содержащих три растворителя: воду, органический растворитель и достаточное количество соли для блокировки ионных групп, препятствующих взаимодействиям полимер—полимер, которые приводят в конце концов к совместному осаждению.

Микаэлс [98] проанализировал свойства диализных и ультрафильтрационных мембран, полученных из таких уникальных совместимых систем. Стехиометрические или «нейтральные» комплексы могут адсорбировать примерно 30% (по весу) воды, в то время как полианионные или поликатионные комплексы адсорбируют десятикратное количество воды по сравнению с их сухим весом. Высокая адсорбционная способность таких полисолей определяет и высокую влагопроницаемость. Изготовленные из таких систем ультрафильтрационные мембраны обладают в 15 раз большей водопроницаемостью по сравнению с проницаемостью ацетатцеллюлозных мембран той же толщины. Диализные мембраны, полученные из таких материалов, также обладают определенными преимуществами по сравнению с обычными целлофановыми диализными мембранами.

Используемые для ультрафильтрации мембраны, содержащие полиэлектролитные комплексы, были получены и исследованы Канеко и др. [99—101]. Фильтрующая способность полученных из таких совместимых смесей мембран составляла 92% при фильтрации 0,05%-ного водного раствора.

Диализные мембраны в виде полых волокон были получены из смесей более сложных компонентов — кватернизованного сополимера акрилонитрила и метилвинилипиридина и сополимера акрилонитрила с винилацетатом. Получение и свойства таких смесей описаны Сейлором и др. [102].

Таким образом, комплексы полисолей представляют собой довольно оригинальный предельный тип водоустойчивых, хотя и в высшей степени гидратированных, смесей полимеров. Водоустойчивость таких систем является следствием тонких полимер-полимерных взаимодействий, в результате которых происходит взаимное экранирование ионных групп полимерными противоионами.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что смешение полимеров является эффективным методом направленного регулирования транспортных свойств полимерных материалов. Смеси нейлона и полиэтилена в условиях, характерных для их практического использования, обладают более низкой проницаемостью водяных паров по сравнению с проницаемостью исходных компонентов. Причины такого поведения до сих пор не выяснены. Точно так же при определенных температурных условиях и определенной активности *n*-гексана смеси полистирола и полифениленоксида характеризуются скоростями растворимости и адсорбции, которые существенно ниже скоростей соответствующих процессов в исходных гомополимерах. Более того, тенденция обоих этих гомополимеров претерпевать значительные морфологические изменения в контакте с растворителем (образование микротрещин и индуцированная растворителем кристаллизация) существенно уменьшается в результате их смешения.

Гомогенные смеси триацетата и ацетата целлюлозы характеризуются наибольшей на сегодняшний день селективной проницаемостью воды из соленых источников. Гомогенные смеси полианионов и поликатионов, образующие полиэлектролитные комплексы, представляют собой новый интересный класс материалов, который используется для создания асимметричных мембран для диализа и ультрафильтрации.

Кроме важного практического применения смесей полимеров для изготовления полупроницаемых перегородок и селективных мембран, изучение диффузии, адсорбции и проницаемости смесей является мощным методом дополнительного исследования структуры смесей полимеров. Первым шагом при характеристике смеси химически различных гомополимеров является установление того, совместима эта смесь или несовместима. Было установлено, что в нескольких случаях адекватное описание процессов переноса в двухфазных полимерных смесях может быть достигнуто на основе моделей с параллельным и последовательным расположением слоев структур и на основе представлений о диспергировании сферических и пластинчатых частиц в матрице. Полученные при таком подходе результаты согласуются с данными независимых методов оценки геометрии и распределения фаз в системе. Однако моделированию процессов переноса в совместимых смесях уделялось сравнительно мало внимания. В частности, хотя линейная зависимость проницаемости от состава смеси в полулогарифмических координатах обычно рассматривается как эмпирический критерий совместимости, до сих пор не существует теоретического обоснования этого критерия. Метод исследования равновесной адсорбции пара как способ характеристики термодинамического взаимодействия компонентов в совместимых смесях до сих пор применялся лишь эпизодически. Смесь ПС—ПФО представляет собой ценную систему для изучения стационарных и нестационарных процессов переноса в совместимых поли-

мерных смесях. Например, в стеклообразном состоянии эта система должна характеризоваться двухстадийным процессом адсорбции, характерным для стеклообразных полимеров. Исследования такого рода систем следовало бы провести для широкого ряда полимеров, а не на одном произвольно выбранном полимере.

Экспериментальное определение адсорбции и проницаемости является, вероятно, исключительно мощным инструментом для детального анализа природы смесей. Такие эксперименты позволяют получить термодинамическую и кинетическую информацию. Использование проникающих веществ в качестве проб, позволяющих выяснить тонкие детали структуры полимеров, способствовало применению этого подхода на практике. Таким образом, продолжение исследований процессов переноса в смесях полимеров диктуется не только требованиями создания и улучшения свойств материалов, но и все возрастающим интересом к природе твердого состояния полимеров и его описанию.

ЛИТЕРАТУРА

- Henderson J. E., Szwarc M., *Macromol. Rev.*, **3**, 317 (1968).
- Sperling L. H., Friedman D. W., *J. Polym. Sci.*, **A-27**, 425 (1969).
- Jacques C. H. M., Hopfenberg H. B., *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 441 (1974).
- Graham T., *Phil. Mag.*, **32**, 401 (1866).
- Von Wroblewski S., *Wied. Ann. Phys.*, **8**, 29 (1879).
- Daynes H. A., *Proc. Roy. Soc. London*, **A94**, 286 (1920).
- Barrer R. M., *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 237 (1939).
- Baddour R. F., Michaels A. S., Bixler H. J., DeFilippi R. P., Barrie J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **8**, 897 (1964).
- Hopfenberg H. B., Frisch H. L., *J. Polym. Sci.*, **B7**, 404 (1969).
- Stannett V., Hopfenberg H. B., in: "The Physics of Glassy Polymers", R. N. Haward, ed., *Appl. Sci. Publ.*, London, 1973, p. 504.
- Vieth W. R., Howell J. M., Hsieh J. H., *J. Membrane Sci.*, **11**, 177 (1976).
- Vieth W. R., Frangoulis C. S., Rionda J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 454 (1966).
- Koros W. J., Paul D. R., Fujii M., Hopfenberg H. B., Stannett V., *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2899 (1977).
- Paul D. R., *J. Polym. Sci.*, **A-27**, 1811 (1969).
- Paul D. R., Koros W. J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1976).
- Koros W. J., Paul D. R., Rocha A. A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 687 (1976).
- Crank J., Park G. S., in: "Diffusion in Polymers", J. Crank and G. S. Park, eds., Academic Press, New York, 1968, p. 1.
- Alfrey T. Jr., Gurnee E. F., Lloyd W. G., *J. Polym. Sci.*, **C12**, 219 (1966).
- Hopfenberg H. B., in: "Controlled Release Polymeric Formulations", D. R. Paul, Harris F. W., eds., *Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.*, Vol. 33, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1976, p. 26.
- Jacques C. H. M., Hopfenberg H. B., Stannett V., *Permeability of Plastic Films and Coatings to Gases, Vapors and Liquids*, H. B. Hopfenberg, ed., *Polym. Sci. and Technol. Ser.*, Vol. 6, Plenum, New York, 1974, p. 73.

- Berens A. R., *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **15**, No. 2, 197 (1974).
- Berens A. R., *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, **15**, No. 2, 203 (1974).
- Maxwell J. C., *Electricity and Magnetism*, 3rd ed., Vol. 1, Dover, New York, 1904.
- Nielsen L. E., *J. Macromol. Sci. (Chem)*, **A15**, 929 (1967).
- Michaels A. S., Bixler H. J., *J. Polym. Sci.*, **50**, 413 (1961).
- Barrer R. M., Barrie J. A., Rogers M. G., *J. Polymer Sci.*, **A1**, 2565 (1963).
- Barrer R. M., in: "Diffusion in Polymers", J. Crank, G. S. Park, eds., Academic Press, New York, 1968, p. 165.
- Paul D. R., Kemp D. R., *J. Polym. Sci.*, **C41**, 79 (1973).
- Robeson L. M., Noshay A., Matzner M., Merriam C. N., *Die Angew. Makromol. Chem.*, **29/30**, 47 (1973).
- Higuchi W. I., Higuchi T., *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **49**, 598 (1960).
- Ranby B. G., *J. Polym. Sci.*, **C51**, 89 (1975).
- Barnabeo A. E., Creasy W. S., Robeson L. M., *J. Polym. Sci.*, **13**, 1979 (1975).
- Storstrom H., Ranby B., in: "Multicomponent Polymer Systems", N. A. J. Platzer, ed., *Adv. in Chem. Ser.* Vol. 99, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971, p. 107.
- Shur Y. J., Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1337 (1975).
- Shur Y. J., Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2143 (1975).
- Shur Y. J., Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3105 (1976).
- Shur Y. J., Ranby B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 3121 (1976).
- Shur Y. J., Ranby B., *Gas permeation in polymer blends, Part V*, *J. Appl. Polym. Sci.* (in press).
- Shur Y. J., Rabek J. F., Ranby B., *Selective permeation of gases through polymer blends*, *Int. Symp. Macromol. IUPAC*, 24th, Jerusalem, July 13-18 (1975).
- Ito Y., *Kogyo Kagaku Zasshi*, **63**, 2016 (1960).
- Barbier J., *Rubber Chem. Technol.*, **28**, 814 (1955).
- Pieski E. T., in: "Polythene", A. Renfrew, P. Morgan, ed., 2nd ed., Wiley (Interscience), New York, 1960, p. 379.
- Moncrieff R. W., "Man-Made Fibers", 6th ed., Wiley, New York, 1975, p. 606.
- Mesrobian R. B., Ammondson C. J., пат. США, 3093255 (11/VI 1963).
- Kohan M. I., in: "Nylon Plastic", M. I. Kohan, ed., Wiley, New York, 1973, p. 418.
- Komatsu K., Masahiro I., *Plast. Age (Jpn)*, **19**, 95 (1973) [*Chem. Abstr.*, **81**, 92550j (1974)].
- Barnabeo A. E., Creasy W. S., Robeson L. M., *J. Polym. Sci.*, **A-2** **13**, 1979 (1975).
- Peterson C. M., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2649 (1968).
- Ziegel K. D., *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B5** (1), 11 (1971).
- Toi K., Igarashi K., Tokuda T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 703 (1976).
- Odani H., Taira K., Nemoto N., Kurata M., *Bull. Inst. Chem. Res.*, **53**, 216 (1975).
- Odani H., Taira K., Yamaguchi T., Nemoto N., Kurata M., *Bull. Inst. Chem. Res.*, **53**, 409 (1957).
- Stallings R. L., Hopfenberg H. B., Stannett V., *J. Polym. Sci.*, **C41**, 23 (1973).
- Cates D. M., White H. J., Jr., *J. Polym. Sci.*, **20**, 181 (1956).
- Cates D. M., White H. J., Jr., *J. Polym. Sci.*, **20**, 155 (1956).
- Cates D. M., White H. J., Jr., *J. Polym. Sci.*, **21**, 125 (1956).
- Cabasso I., Jagur-Grodzinski J., Vofsi D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2117 (1974).
- Jacques C. H. M., Hopfenberg H. B., Stannett V., *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 81 (1973).

58. Jacques C. H. M., Hopfenberg H. B., Polym. Eng. Sci., **14**, 449 (1974).
59. Hopfenberg H. B., Stannett V. T., Folk G. M., Polym. Eng. Sci., **15**, 261 (1975).
60. Cizak E. P., пат США, 3383435 (14/V 1968).
61. Kambour R. P., Romagosa E. E., Gruver C. L., Macromolecules, **5**, 335 (1972).
62. Baird B. R., Hopfenberg H. B., Stannett V., Polym. Eng. Sci., **11**, 274 (1971).
63. Shultz A. R., McCullough C. R., J. Polym. Sci., A-2, **10**, 307 (1972).
64. Nishi T., Wang T. T., Macromolecules, **8**, 909 (1975).
65. Imken R. L., Paul D. R., Barlow J. W., Polym. Eng. Sci., **16**, 593 (1976).
66. Allen G., Gee G., Nicholson J. P., Polymer, **2**, 8 (1961).
67. Slonimskii G. L., J. Polym. Sci., **C30**, 625 (1958).
68. Tager A. A., Scholokhovitch T. I., Bessonov J. S., Eur. Polym. J., **11**, 321 (1975).
69. Ichihara S., Hata T., Kobunshi Kagaku, **26**, 249 (1969).
70. Тазер А. А., Шолохович Т. И., Шарова И. М., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Высокомолек. соед., **A17**, 2766 (1975).
71. Ichihara S., Komatsuj A., Hata T., Polym. J., **2**, 640 (1971).
72. Kwei T. K., Nishi T., Roberts R. F., Macromolecules, **7**, 667 (1974).
73. Deshpande D. D., Patterson D., Schreiber H. P., Su C. S., Macromolecules, **7**, 530 (1974).
74. Olabisi O., Macromolecules, **8**, 316 (1975).
75. Flory P. J., "Principles of Polymer Chemistry", Chapter 8, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
- 76a. Loeb S., Sourirajan S., UCLA Dept. of Eng. Rep. 60-60 (1960).
- 76b. Controlled Release Polymeric Formulations, Paul D. R., Harris F. W. eds., Amer. Chem. Soc. Symp. Ser., Vol. 33, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C., 1976.
77. Hopfenberg H. B., Kimura F., Rigney P. T., Stannett V. T., J. Polymer. Sci., **C28**, 243 (1968).
78. Hopfenberg H. B., Stannett V., Kimura F., Rigney P. T., Appl. Polym. Symp., No. 13, 139 (1970).
79. Станнет В., Хопфенберг Х., в кн.: Целлюлоза и ее производные, т. 2, М., Мир, 1974, с. 225.
80. Kimura-Yeh F., Hopfenberg H. B., Stannett V., in: "Reverse Osmosis Membrane Research", H. K. Lonsdale, H. E. Podall, eds., Plenum, New York, 1972, p. 177.
81. King W. N., Hoernschemeyer D. L., Saltonstall C. W., Jr., in: "Reverse Osmosis Membrane Research", H. K. Lonsdale, H. E. Podall, eds., Plenum, New York, 1972, p. 131.
82. Cabasso I., Jagur-Grodzinski J., Vofsi D., J. Appl. Polym. Sci., **18**, 2137 (1974).
83. Shchori E., Jagur-Grodzinski J., J. Appl. Polym. Sci., **20**, 773 (1976).
84. Masuhara E., Nakaboyoshi N., Imai Y., Watanabe A., Kazem S., япон. пат., 88077 (1973) [Chem. Abstr., **80**, 10946g (1974)].
85. Kawai H., Soen T., Fujimoto F., Shiroguchi T., япон. пат., 100780 (1973) [Chem. Abstr., **81**, 64803t (1974)].
86. Gregor H. P., Jacobson H., Chair R. C., Wetstone D. M., J. Phys. Chem., **61**, 141 (1957).
87. Gregor H. P., Wetstone D. M., J. Phys. Chem., **61**, 147 (1957).
88. Wetstone D. M., Gregor H. P., J. Phys. Chem., **61**, 151 (1957).
89. Gryte C. C., Gregor H. P., Amer. Chem. Soc. ORPL Prepr., **35**, 458 (1975).
90. Mizrahi S., Hsu H. J., Gregor H. P., Gryte C. C., Amer. Chem. Soc. ORPL Prepr., **35**, 468 (1975).
- 91a. Mizrahi S., Hsu H. J., Gryte C. C., Gregor H. P., Amer. Chem. Soc. ORPL Prepr., **35**, 475 (1975).
- 91b. Gryte C. C., Gregor H. P., J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., **14**, 1839-1855 (1976).

92. Caplan S. R., Sollner K., J. Colloid Interface Sci., **46**, 46 (1974).
93. Caplan S. R., Sollner K., J. Colloid Interface Sci., **46**, 67 (1974).
94. Caplan S. R., Sollner K., J. Colloid Interface Sci., **46**, 77 (1974).
95. Michaels A. S., Miekka R. G., J. Phys. Chem., **65**, 1765 (1961).
96. Michaels A. S., Mir L., Schneider N. S., J. Phys. Chem., **69**, 1447 (1965).
97. Michaels A. S., Falkenstein G. L., Schneider N. S., J. Phys. Chem., **69**, 1456 (1965).
98. Michaels A. S., Ind. Eng. Chem., **57**, 32 (1965).
99. Kaneko S., Koichi T., Negoro J., Miwa M., Tsuchida E., япон. пат., 10232 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 14466t (1974)].
100. Kaneko S., Tagawa K., Miwa M., Negoro J., Tsuchida E., япон. пат., 10233 (1974) [Chem. Abstr., **81**, 14467s (1974)].
101. Miwa M., Tagawa K., Kaneko S., Negoro J., Tsuchida E., япон. пат., 15735 (1974) [Chem. Abstr., **81**, 13722Y (1974)].
102. Saylor I. O., Tapp J. S., Weesner W. E., пат. США, 3799356 (26/III 1974) [Chem. Abstr., **81**, 26689d (1974)].

- Адгезия**
и поверхностное натяжение 304
основные концепции 321–322
теория диффузионная 328–330
–основанная на рассмотрении
разрушения 322–323
–смачиваемости 324–326
–слабого граничного слоя 324
–химическая 330
- Адсорбция**
на поверхности пресс-форм
296–297
паров и жидкостей 518–529
- Акриловые полимеры**
поверхностное натяжение 301
совместимость 101–110
- Анизотропия и рассеяние света**
479–482
- Антонова правило** 304–305
- Ацетат целлюлозы**
совместимость 67–79
–при комн. температуре 48
- Ацетобутират целлюлозы**
совместимость при комн. темпе-
ратуре 48
совместимые пары 46
- Бензилцеллюлоза**
совместимость 79
–при комн. температуре 48
- Бензол, адсорбция смесями полимеров**
519–520
- Бинодальные кривые и мол. вес** 179,
180
- Блок-сополимеры, поверхностное на-
тяжение** 294–295, 303
- Бутадиен-стирольный каучук, двойное
лучепреломление** 484
- Ван-дер-Ваальса взаимодействие** 330
- Ван-дер-Пола–Смита уравнение** 408
- Верхняя критическая температура сме-
шения (ВКТС)** 20, 177
- Взаимная растворимость полимеров,
влияние мол. веса** 178
- Взаимопроникающие сетки**
образование 27
фаз 22
- Виниловые полимеры, поверхностное
натяжение** 301
- Вязкость смесей полимеров** 380–386
- Вязкоупругие жидкости**
второго порядка 342, 343–344
вывод реологических уравнений
состояния 339–343
реология 352–362
течение 339–345
–вторичное 344–345
–совместное двух жидкостей
349–352
- Вязкоупругий отклик** 412–415
- н-Гексан, адсорбция смесями полиме-
ров** 521, 522, 523
- Генри закон** 499–500
- Гинье уравнение** 463–464
- Гомополимеры**
совместимость 110–116
–при комн. температуре 234
теория растворов 37–41
- Гуда–Джерифалко теория** 304–305
- Двойное лучепреломление в смесях
полимеров** 482–488
- Дебая–Бики анализ и функция корре-
ляции** 464, 465, 468
- Деформируемые капли**
макрореология 365–368
микроореология 362–365
реологическое поведение суспен-
зий 362–367
- Дилатометрия, определение $T_{ст}$ смесей
полимеров** 231
- Динамический механический метод**
228–230, 239–243, 257–258
- Дисперсии**
концентрированные 357–362
реология 338
- Дифференциальная сканирующая ка-
лориметрия** 31, 227–228, 237–239,
256–257, 262–266
- Дифференциальный термический ана-
лиз** 31, 227
- Диэлектрический метод исследования
релаксации** 230–231, 244, 258,
260–262
- Добавки**
межфазное натяжение 314–316
поверхностное натяжение 295
- Зародышеобразование**
на поверхности пресс-форм 296
при фазовом разделении 184–186

- Изинга теория см. Решеточная теория
жидкостей**
- Излучение, взаимодействие со смесями
полимеров** 438–446
- Инфракрасный дихроизм** 488–491
- Каучуки, проницаемость** 512, 513
- Когезия, межфазное натяжение** 304
- Корреляция функции**
в системе ПММА–ПС 465
–ПММА–полиуретан 468
и рассеяние света 460–462
- Корреляционное расстояние** 470
определение 461
- Критерии совместимости**
оптическая прозрачность 219–221
фазовые и релаксационные пере-
ходы 222–227
- Коэффициент**
растекания 326
теплового расширения и НКТС
178, 180
- Ленгмюра изотерма адсорбции** 500,
501
- Мак-Леода показатели** 285
- Межфазное натяжение** 304–321
влияние добавок 314–316
–мол. веса 313–314
–полярности 311–313
–температуры 310–311
методы оценки 316–321
параметры для расчета 319–321
теории 304–309
–среднего поля и решеточная
304–309, 317–319
- Мембраны**
заряженные 533–535
из смесей полимеров 530–535
незаряженные 530–533
содержащие полиэлектролитные
комплексы 533–535
- Метилэтилкетон** 249
- Ми теория** 456–459
- Многофазные смеси полимеров**
взаимная растворимость 177, 178
механические свойства 398–434
модуль, зависимость от состава
401–415
–температурная 425–427
–температурно-временная
427–434
морфология 401
при небольших деформациях
398–400
проницаемость 504–517
- Модуль**
зависимость от состава, вязко-
упругий отклик 412–415
–модели механические состав-
ные 401–404
–основанные на методе опре-
деления границ 410–412
–самосогласования 404–410
–упругий отклик 401–412
–от температуры 415–427
–модельные расчеты 415–420
–сравнение с экспериментом
420–427
- Молекулярный вес** 14–17
и поверхностное натяжение
285–288
–точка помутнения 205–206
- Молекулярных объемов отношение**
162
- Монокристаллы** 380
- Мутность удельная** 457, 458
- Напряжения функции** 386–389
- Несовместимость, определение** 13
- Нижняя критическая температура сме-
шения (НКТС)** 20, 31, 176–182
влияние давления 161–162
–коэффициента теплового расши-
рения 178, 180
–мол. веса 160–161, 178, 180
–параметров взаимодействия
179–182
–температурного коэффициента
давления 178, 181
в растворах полимеров 145–146
и динамические механические ме-
тоды 229
–спинодали 160
–фазовое разделение 177–182
системы, обнаруживающие эту
температуру 177
- Нитроцеллюлоза**
совместимость 70–73
–при комн. температуре 48
совместимые пары 45, 48
- Оптическая прозрачность полимерных
смесей** 219–221
- Оптические свойства смесей полиме-
ров** 438–492
поглощение 441–442
поляризация 439–440
преломление 440–441
рассеяние 443–446

- Параметры взаимодействия 197–200
 и фазовое разделение 182, 198
 Параметры растворимости 58, 297–298
 Паракхора метод 298–299
 Переноса процессы
 в мембранах из смесей полимеров 530–535
 —смесях полимеров 495–537
 —многофазных 504–517
 при адсорбции паров и жидкостей 518–529
 Переход
 жидкостей в твердое состояние 219–277
 —различия при исследовании разными методами 270–273
 от совместимости к несовместимости для смесей ПФО 262–267
 Плотность смесей 266–267
 Поверхностное натяжение 282–303
 блок-сополимеров 294–295
 влияние стеклования и фазовых переходов 288–290
 в методе паракхора 298–299
 зависимость от мол. веса 285–288
 —температуры 282–285
 метод соответственных состояний 299
 методы оценки 297–299
 поверхностей расплавов 296–297
 смесей полимеров с добавками 291, 295
 —совместимых 292–293
 статистических сополимеров 292
 таблицы 300–303
 твердых полимеров 290–291
 Поглощение света смесями полимеров 441–442
 Полиакриловая кислота, совместимые пары 47, 49
 Полиамиды
 поверхностное натяжение 302
 смесь с полиоксиметиленом, реология 379
 Полибутadiен 30
 совместимость 89–91
 совместимые пары 46
 Поли(бутadiен-со-акрилонитрил) 511
 Поли(бутadiен-со-стирол) 30
 совместимость 128, 134
 —при комн. температуре 51
 Полибутен, совместимость 116
 Полибутилакрилат, совместимость при комн. температуре 49
 Полибутилметакрилат, совместимость при комн. температуре 49
 Поливинилацетат
 оптическая прозрачность 220
 совместимость 91–95
 —при комн. температуре 49
 Поливинилбутираль
 совместимость 112, 119
 —при комн. температуре 50
 Поливинилиденфторид
 понижение $T_{пл}$ 199
 — $T_{ст}$ 201
 совместимость 20
 Поливинилиденхлорид
 совместимость 112, 119
 —при комн. температуре 50
 Поливинилметиловый эфир, совместимые пары 47
 Поли-2-винилпиридин, совместимость 112
 Поливинилпирролидон
 совместимость 112, 119
 —при комн. температуре 50
 Поливинилфторид, совместимость 112
 Поливинилхлорид
 смеси с поликапролактоном 470–472, 477–478
 совместимость 18–19, 82–89
 —при комн. температуре 48, 53
 совместимые пары 46
 хлорированный, совместимость 111, 118–119
 —при комн. температуре 49, 50
 Поли(винилхлорид-со-винилацетат), совместимость при комн. температуре 51, 52
 Поли(винилхлорид-со-этиленвинилацетат) 511
 Полигексилметакрилат, совместимость при комн. температуре 49
 Поли-2,6-диметил-1,4-фениленовый эфир с.м. Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид
 Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО)
 аморфный 251–254
 изучение методом ДСК 227–228
 кристаллический 248–250, 254
 смеси, свойства 274, 275–277
 —с полистиролом 478–479
 —кристаллическим изотактическим 248–250, 254
 —переходы в твердых смесях 236–254
 —плавление 223–224
 —промышленные 273–277
 —полихлорстиролом 255–267
 совместимые пары 47
 Полидихлорстирол, совместимость 113

- Полиизобутилен
 наполненный сажей 371
 совместимость 110, 117
 —при комн. температуре 50
 Полиизопрен
 совместимость 79–82
 —при комн. температуре 48
 совместимые пары 46
 хлорированный, совместимость 11, 117
 —совместимые пары 47
 Поли-ε-капролактон
 смеси с поливинилхлоридом 470–472, 477–478
 с поликарбонатом 20
 совместимые пары 46
 Поликарбонат
 наполненный стеклянным волокном 371
 совместимость 122
 Полимерные пары
 совместимость при комн. температуре 48–52
 —условия 45–47
 Полимер-полимерные композиции.
 С.м. также Смесей полимеров
 рассеяние света растворами 13–14
 смешиваемость 12
 совместимость 12, 27, 65–137
 термодинамика 12
 фазовое разделение 172–219
 фазовые диаграммы 36
 Полимеры
 адгезия 321–330
 взаимодействие с излучением 438–446
 наполненные 368–373
 параметры растворимости 58–62
 поверхностное натяжение 282–291, 300–303
 показатели Мак-Леода 285
 совместимость при комн. температуре 45, 48–53
 статистические 292, 303
 твердые 290–291
 Полиметакриловая кислота, совместимость при комн. температуре 49
 Полиметилметакрилат 20
 влияние мол. веса на тип дисперсии 377
 оптическая прозрачность 219
 совместимость при комн. температуре 49
 совместимые пары 47
 функция корреляции 465, 468
 Поли-м-метилстирол, совместимость 113
 Полиолефин-наилоновые смеси 513, 514
 Полиорганосилоксаны, поверхностное натяжение 302
 Полипропилен
 наполненный карбонатом кальция 370
 совместимость 110
 совместимые пары 46
 Полипропилметакрилат, совместимость при комн. температуре 49
 Полисилоксановые блок-сополимеры 506–510
 Полистирол
 изотактический 245–248, 254
 —кристаллический 245–248, 251–254
 смеси с полибутadiеном 31, 34
 —поливинилметиловым эфиром 207
 —полиметилметакрилатом 377
 —полифениленоксидом 273–277, 478–479
 —полиэтиленом 382–383, 387, 388
 —этилцеллюлозой 30
 совместимость 95–101
 —при комн. температуре 49
 совместимые пары 46
 температура стеклования 237
 Поли(стирол-со-акрилонитрил)
 смеси с полиметилметакрилатом, морфология 208
 совместимость при комн. температуре 48
 Поли(стирол-со-малеиновая кислота), совместимость при комн. температуре 52
 Полисульфоновые блок-сополимеры 507–510
 Полиуретан
 совместимость 116, 123–124
 —при комн. температуре 50
 Полихлорпропен
 совместимость 111, 117
 —при комн. температуре 48, 53
 Поли-п-хлорстирол, совместимость 113
 Полиэпихлоргидрин
 совместимость 121
 —при комн. температуре 50
 Полиэтилакрилат
 совместимость 20
 —при комн. температуре 49
 Поли(этилакрилат-со-метилметакрилат), совместимость при комн. температуре 52
 Полиэтилен
 высокой плотности 378

- проницаемость 513, 514
низкой плотности, проницаемость 513, 514
смеси с наномером, реология 374
--полипропиленом 513
--полистиролом, реология 375, 376, 378, 382, 383, 387, 388
совместимость 88–89
совместимые пары 46
сульфохлорированный 112, 118
хлорированный, совместимость 118
- Полиэтиленгликоль, совместимость при комн. температуре 49
- Полиэтиленоксид
совместимость 114
совместимые пары 47
- Поли(этилен-со-винилацетат) 511
совместимость при комн. температуре 51
- Полиэтилентерефталат, смеси с полистиролом 479
- Полиэтилметакрилат, совместимость 20
- Полиэфиры
простые, поверхностное натяжение 301
сложные, поверхностное натяжение 302
--совместимость при комн. температуре 50–51
- Поляризация 439–440
в спектрах комбинационного рассеяния 491
- Полярность и межфазное натяжение 311–313
- Преломление света в смесях полимеров 440–441
- Пригожина теория соответственных состояний 145
- Прозрачность смесей полимеров 446–482
- Проницаемость смесей полимеров 510–517
- Процессы переноса в смесях полимеров 495–537
сопротивление 510–517
- Расплавы полимеров
бикомпонентная экструзия 351
поверхность, свойства 296–297
- Рассеяние видимого света 446–482
дисперсиями, статистическое описание 459–475
и прозрачность смесей 446–447
- обусловленное анизотропией 479–482
при фазовом разделении 213–216
смесями полимеров 443–446
--с кристаллическими компонентами 475–479
теория Ми 456–459
--Рэлея–Ганса–Дебая 447–456
функция корреляции 460–462, 468
- Рассеяние нейтронов смесями полимеров 443–446
- Рассеяние рентгеновских лучей
под большими углами 249–250, 251–254
--малыми углами 245–246, 248–249, 251
смесями полимеров 443–446
- Растворы полимеров
рассеяние света 213
теория Флори–Хаггинса 37–42
термодинамика 42–43
уравнение теории состояния 42–43
- Реология 337–394
вязкоупругих жидкостей 352–362
и вязкость 380–386, 389
макро- и микрореологические уровни изучения 338
наполненных полимеров 368–373
смесей полимеров 373–392
суспензий деформируемых капель 362–367
--жестких осесимметричных частиц 355–357
--сфероидов 353–355
теоретический анализ 389–392
- Решетчатая жидкость
теория и межфазное натяжение 304–309, 317–319
--предсказание совместимости 163–165, 167–170
уравнение состояния 151–155
устойчивость фаз 159–162
- Рэлея–Ганса–Дебая рассеяние, модельный подход 447–456
- Рэлея отношение 452, 460
- Свободная энергия смешения 173
- СКН-синтетический нитрильный каучук *см.* Бутадиен-акрилонитрильные сополимеры
- Смолы, совместимость при комн. температуре 51
- Совместимость 17–19, 219–227
в аморфных фазах 20

- общем растворителе 30
динамические механические методы изучения релаксационных процессов 228–230
и водородные связи 53
критерии 163–170
металлов 19–20
на «границы» 29
обзор данных 26–27, 53–56, 65–131
определение 12, 27–28, 497
порядок расчета 58–62
предсказание 43, 53–64, 163–170
--методом параметров растворимости 167
путем специфических взаимодействий 17–19
- ПФО-полихлорстирольных смесей 255–256
условия 45–47
экспериментальные данные 28–31
- Сополимеры
параметры растворимости 41
совместимость 126–133, 134–137
статистические 292
--поверхностное натяжение 302–303
теория растворов 41–42
типы дисперсий 380
- Спинодали
в квазибинарных системах 174
определение 159
расчет 173–175
- Спинодальное неравенство
для предсказания совместимости 163
фазовые диаграммы температура-состав с жидкостным расслоением на фазы 161
- Спинодальные кривые и мол.вес 180
- Спинодальный распад
при фазовом разделении 185, 186–192
---морфология смесей 192
- Спин-решеточная релаксация, кривые 202–204
- Смеси
бинарные 149–151, 155–158
парное взаимодействие 157
плотность в плотноупакованном состоянии 157
- Смеси полимеров. *См. также* Полимер-полимерные композиции в качестве привитых и блок-сополимеров 496
гетерогенные 504–517
дисперсии типы 373–380
дисперсионная теория 389
для изготовления мембран 530–535
- классификация 496–498
многофазные *см.* Многофазные смеси полимеров
нерешенные проблемы 268–273
нормальные напряжения 386–389
определение 12, 495–496
применение 24
разбавленные растворы 39–40
твердые, свойства 219–277
терминология 12
фазовое состояние 172–176
фазы и переходы 19–22
- Стирол-бутадиен-стирольный сополимер 380, 488
- Стирол-изопреновые смеси 31
- Тейлора неустойчивость течения 391–392
- Температура плавления смесей полимеров 247, 250, 254, 260
влияние термодинамических и кинетических факторов 269–270
- Температура стеклования смесей полимеров 31, 227–231, 256–260
и диэлектрическая релаксация 230, 231
измерение 227–231
--для определения состава фаз 200
и кристалличность 234–235
размеры дисперсной фазы 268–269
как критерий совместимости 232
различия для гомополимеров 232
смесей ПФО-полистирол 237–245
--ПФО-*n*-хлорстирол 256–259
- Температурно-временная зависимость для многофазных смесей полимеров 427–434
--термореологически простых материалов 428–429
--сложных материалов 429–434
- Температурный коэффициент давления и фазовое разделение 178, 181
- Теория
адгезии 321–330
дробной полярности 305–306
решетчатая 163–165, 167–170, 308–309, 317–319
слабого граничного слоя 324
среднего поля 306–307, 317–319
- Термодинамика смесей полимеров 525–529
статистическая 146–170

Термооптический анализ 31, 227
 Термореологические материалы
 простые 428–429
 сложные 429–434
 Тетрагидрофуран, совместимость 18
 Течение
 вторичное 344–345
 – через спиральную трубку 345
 куэттовское 392
 неустойчивость 391–392
 паузейлевское 343–344, 381, 389
 совместное двух жидкостей вяз-
 коупругих 349–352
 ---- суспензии жестких осесим-
 метричных частиц 355–357
 ---- ньютоновских 345–349
 ---- суспензии жестких сфероидов
 352–355
 Точка помутнения
 и мол. вес 205–206
 кривые для смесей полидиметил-
 силоксана и полиизобутилена 175
 ---- полиизопрена и полистирола
 176
 ---- САН и ПММА 211
 Трехкомпонентные смеси полимеров
 совместимость 133
 фазовые диаграммы 54
 Углеводородные полимеры
 хлорированные 300
 поверхностное натяжение 300
 Упругий отклик 401–412
 Уравнение
 состояния 42–43
 – в теории Флори 147–149
 – для решеточной жидкости
 151–155
 среднего гармонического 305–306,
 316–317
 – геометрического 306, 316–317
 Фазовая морфология 22–23
 Фазовое разделение
 верхняя и нижняя критическая
 температура смешения 176–182
 границы устойчивости 191–193
 – фаз 200–206
 диаграммы 183–184

и светорассеяние растворами по-
 лимеров 193, 213
 исследование методом импульсно-
 го ЯМР 194–197
 – стандартными методами 193
 кинетика 186–192, 213–216
 кривые 200–206
 морфология смесей 208–212
 параметры взаимодействия
 197–200
 смесей аморфных 197–199
 – с кристаллизующимся компонен-
 том 199–200
 спиnodальный механизм 184–186
 термодинамическая теория 31
 устойчивость фаз 183
 Фазовые диаграммы
 литература 53–56
 типы 31–36
 трехкомпонентных систем 34–35
 Фазовые переходы 19–21, 219–277,
 287–289
 Фазовые равновесия 19–22
 верхняя и нижняя критическая
 температура смешения 20
 термодинамические критерии 172–
 173
 Фазовый состав
 по данным измерения температу-
 ры стеклования 200
 --- ЯМР 201–204
 Фазы
 взаимопроникающие сетки 22
 непрерывность и спиnodальный
 механизм распада 208–209
 Фактор корреляции 260–262
 Фика закон 499
 Флори теория
 для бинарных смесей 149
 отношение молекулярная поверх-
 ность/объем 162
 Флори уравнение 16–17
 Флори–Хаггинса теория 15, 37–42, 53,
 56, 147–151
 и коэффициент термического рас-
 ширения 55
 – параметры растворимости 56–58
 поправки на молекулярную по-
 верхность 162
 предсказание совместимости сме-
 сей полимеров 56–58, 163–170
 Флори–Хаггинса уравнение 173
 Хелфанда–Рое теории 308–309
 Хелфанда–Тагами–Запса теория сред-

него поля 306–307
 Химические связи в поле межфазного
 контакта 330

совместимость 76–78
 – при комн. температуре 48
 Эффект снижения сопротивления тече-
 нию 392

Целлюлозы производные, совмести-
 мость 66–67

Юм-Розери правила 20

Электронный парамагнитный резонанс 239
 ЭПД-каучук, совместимые пары 46
 Этилцеллюлоза

Ядерный магнитный резонанс 239
 импульсный, исследование фазо-
 вого разделения 194–197, 214
 определение состава фаз 201–204

От переводчиков	5
Предисловие	7
Глава 1. Д. Пол. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	11
I. Терминология	12
II. Влияние молекулярного веса	14
III. Специфические взаимодействия и совместимость	17
IV. Равновесие фаз и переходы	19
V. Фазовая морфология	22
VI. Применения	24
Литература	24
Глава 2. С. Краузе. СОВМЕСТИМОСТЬ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР	26
I. Введение	26
II. Теоретические аспекты	31
III. Экспериментальные данные	44
IV. Схемы предсказания совместимости полимер-полимерных систем	53
Приложение. Обзор литературы по смесям полимеров	65
Литература	138
Глава 3. И. Санчес. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ	145
I. Введение	145
II. Теория Флори	147
III. Решеточная жидкость	151
IV. Предсказание совместимости смесей полимеров	163
Литература	170
Глава 4. Т. Квей, Т. Уэнг. РАЗДЕЛЕНИЕ НА ФАЗЫ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР	172
I. Введение	172
II. Верхняя и нижняя критические температуры смешения	176
III. Разделение на фазы	183
IV. Экспериментальные данные	191
V. Обсуждение результатов	197
VI. Заключение	216
Литература	217
Глава 5. В. Макнайт, Ф. Караш, Дж. Фрид. ФАЗОВЫЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЯХ	219
I. Критерий совместимости	219
II. Методы определения температуры стеклования полимерных смесей	227
III. Ограничения использования температуры стеклования смеси как критерия совместимости полимеров	231
IV. Фазовые и релаксационные переходы в твердых смесях поли-2,6-диметилфениленоксида и полистирола	236
V. Фазовые и релаксационные переходы в твердых смесях полифениленоксида и полихлорстирола	255
VI. Нерешенные проблемы	268
VII. Промышленные смеси полифениленоксид — полистирол	273
Литература	277

Глава 6. С. Ву. МЕЖФАЗНАЯ ЭНЕРГИЯ, СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТЕЙ И АДГЕЗИЯ МЕЖДУ ПОЛИМЕРАМИ	282
I. Введение	282
II. Поверхностное натяжение	282
III. Межфазное натяжение	304
IV. Адгезия между полимерами	321
V. Заключение	332
Литература	332
Глава 7. Х. ван Оуэн. РЕОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ И СУСПЕНЗИЙ	337
I. Введение	337
II. Течение вязкоупругих жидкостей	339
III. Совместное течение двух жидкостей	345
IV. Реологическое поведение суспензий жестких осесимметричных частиц в вязкоупругих жидкостях	352
V. Реологическое поведение суспензий деформируемых капель	362
VI. Реология наполненных полимеров	368
VII. Реология полимерных смесей	373
VIII. Заключение	392
Литература	394
Глава 8. Р. Дикки. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА (МАЛЫЕ ДЕФОРМАЦИИ) МНОГОФАЗНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ	397
I. Введение	397
II. Основные положения	398
III. Зависимость модуля от состава	400
IV. Температурная зависимость модуля композитов	414
V. Принцип температурно-временной суперпозиции	426
Литература	433
Глава 9. Р. Стейн. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ	437
I. Введение	437
II. Взаимодействие излучения с полимерами	437
III. Прозрачность смесей и рассеяние ими света	445
IV. Другие оптические свойства смесей	481
V. Заключение	490
Литература	491
Глава 10. Х. Хопфенберг, Д. Пол. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ	494
I. Введение	494
II. Проницаемость через многофазные (гетерогенные) полимерные системы	503
III. Адсорбция паров и жидкостей в смесях полимеров	517
IV. Мембраны из смесей полимеров	529
V. Заключение	535
Литература	536
Предметный указатель	540

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА 2

- Глава 11. *Д. Томас, Л. Сперлинг.* ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СЕТКИ
- Глава 12. *Д. Пол.* МЕЖФАЗНЫЕ ДОБАВКИ, СПОСОБСТВУЮЩИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ В СМЕСЯХ
- Глава 13. *С. Ньюмен.* МОДИФИКАЦИЯ ПЛАСТМАСС КАУЧУКАМИ
- Глава 14. *К. Бакнэлл.* РАЗРУШЕНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ
- Глава 15. *У. Шренк, Т. Алфрей, мл.* МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ И ЛИСТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СОВМЕСТНОЙ ЭКСТРУЗИЕЙ
- Глава 16. *Д. Пол.* ВОЛОКНА ИЗ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ
- Глава 17. *С. Хэммер.* ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛАСТИФИКАТОРЫ
- Глава 18. *Г. Краус.* СМЕСИ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ С ДРУГИМИ ПОЛИМЕРАМИ
- Глава 19. *Е. Мак-Донел, К. Бернеуол и Дж. Эндриес.* ПРИМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ ЭЛАСТОМЕРОВ В ШИНАХ
- Глава 20. *Э. Кресге.* СМЕСИ ПОЛИМЕРОВ СО СВОЙСТВАМИ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ
- Глава 21. *А. Плохоуки.* СМЕСИ ПОЛИОЛЕФИНОВ: РЕОЛОГИЯ, СМЕШЕНИЕ В РАСПЛАВЕ И ПРИМЕНЕНИЕ
- Глава 22. *Дж. Колески.* СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИ-ε-КАПРОЛАКТОН И АНАЛОГИЧНЫЕ ПОЛИМЕРЫ
- Глава 23. *К. Эткинс.* СМЕСЕВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ С МАЛОЙ УСАДКОЙ

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2.

ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена

том 1

Ст. научный редактор И. Н. Лаврова
Мл. научный редактор Н. Н. Устьякова
Художник Е. И. Волков
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор Т. А. Максимова
Корректор К. Л. Водяницкая

ИБ № 2311

Сдано в набор 18.06.80.
Подписано к печати 13.02.81.
Формат $60 \times 90^{1/16}$.
Бумага офсетная № 2.
Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Объем 17,25 бум.л. Усл.печ.л. 34,50. Усл.кр.отт. 34,50.
Уч.-изд.л. 36,57. Изд. № 3/0879.
Тираж 2900 экз. Зак. 563. Цена 5 р. 80 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2.

Можайский полиграфкомбинат Союзполиграфпро-
ма при Государственном комитете СССР по делам
издательств, полиграфии и книжной торговли.
г. Можайск, ул. Мира, 93.