

УДК 536.7:541.64:542.61

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СИСТЕМ  
ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ И ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР

А. А. Тагер \*

Для характеристики надежности изделий в эксплуатации, стабильности различных систем в технологических процессах огромное значение имеют вопросы их устойчивости.

Системы принято делить на устойчивые, неустойчивые и метастабильные. Такая же классификация применяется и при рассмотрении устойчивости фаз [1].

Устойчивой называют фазу, устойчивую по отношению ко всем другим фазам независимо от того, отличаются ли они от нее по своим свойствам на бесконечно малую или на конечную величину; неустойчивой — фазу, которая неустойчива по отношению ко всем фазам, бесконечно мало отличающимся от нее; метастабильной — фазу, устойчивую по отношению ко всем бесконечно мало отличающимся от нее фазам, но при наличии, по крайней мере, одной фазы, по отношению к которой она неустойчива.

Метастабильные фазы играют в практике очень большую роль, ибо они могут оставаться часто неопределенного долго в равновесии, и новая фаза в них не появляется. Поэтому, как указывают Пригожин и Дефей, очень часто мы считаем устойчивыми и собственно устойчивые и метастабильные фазы, так как они обладают некоторыми общими свойствами, отличающими их от неустойчивых фаз [1]. Это положение, как мы увидим дальше, имеет существенное значение, и все зависит от соотношения времени эксперимента и времени существования метастабильной фазы.

\* От редакции. Предлагаемая вниманию читателей обзорная статья одного из ведущих специалистов нашей страны в области высокомолекулярных соединений, доктора химических наук, профессора Анны Александровны Тагер написана по просьбе Редакционной коллегии журнала в ознаменование юбилейной даты автора статьи в связи с шестидесятилетием со дня рождения и тридцатипятилетием научной и педагогической деятельности.

А. А. Тагер широко известна среди специалистов по полимерам внутри нашей страны и за ее пределами своими работами в области растворов полимеров, начатых ею в 1937 году под руководством акад. В. А. Каргина.

Изучение термодинамических, оптических и реологических свойств растворов полимеров позволило А. А. Тагер и ее ученикам установить ряд новых закономерностей в поведении разбавленных и концентрированных растворов гибко- и жесткокепенных полимеров. Ею также проведены обширные исследования по пластификации полимеров и по свойствам пористых полимерных сорбентов.

Большое значение приобрела педагогическая деятельность А. А. Тагер по воспитанию молодого поколения специалистов в области полимеров, осуществляемая ею в качестве заведующего кафедрой высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета имени М. Горького. Написанное ею фундаментальное учебное пособие по физико-химии полимеров является основным руководством для студентов и аспирантов, специализирующихся в области высокомолекулярных соединений.

Предлагаемая обзорная статья А. А. Тагер несомненно будет интересна для наших читателей не только своими обобщениями, но и постановкой новых проблем, весьма важных для дальнейшего познания свойств систем из полимера и растворителя и смеси полимеров в конденсированном состоянии.

Устойчивость системы принято характеризовать термином «термодинамическая устойчивость», в понятие которой включается термическая, механическая устойчивость и устойчивость по отношению к диффузии [1]. Под термической устойчивостью понимают устойчивость к температурным возмущениям, и термическому равновесию отвечает равенство температур всех частей системы. Под механической устойчивостью понимают устойчивость к возмущениям, вызванным давлением, и механическому равновесию отвечает равенство давлений во всех частях системы. Механическая устойчивость имеет большое значение при рассмотрении фазовых переходов и критических явлений в однокомпонентных системах и практически не играет никакой роли для многокомпонентных систем, устойчивость которых определяется устойчивостью по отношению к диффузии, т. е. к перемещению вещества из одной части системы в другую [1].

Диффузионному равновесию отвечает равенство химических потенциалов каждого компонента в различных частях системы, и основными критериями устойчивости системы по отношению к диффузии являются неравенства

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} > 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} > 0, \quad (1)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  — химические потенциалы компонентов;  $x_1$  и  $x_2$  — их мольные доли.

Это означает, что система устойчива, если химический потенциал одного компонента возрастает с увеличением его содержания в данной фазе или в данной части системы и уменьшается с увеличением содержания другого компонента.

На основании неравенств (1) и использования уравнения Гиббса — Дюгема Пригожин и Дефей [1] выводят более общее условие устойчивости по отношению к диффузии, которое записывается следующим образом:

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right)_{P,T} > 0, \quad (2)$$

где  $g$  — средняя свободная энергия Гиббса, равная свободной энергии системы  $G$ , поделенной на общее число молей компонентов. Неравенство (2) имеет простой геометрический смысл. Если при  $P, T = \text{const}$  откладывать  $g$  как функцию  $x_2$ , то вторая производная  $g$  по составу может быть положительной в том случае, если кривая зависимости  $g = f(x_2)$  обращена выпуклостью вниз (рис. 1, а, кривая 1). В этом случае система устойчива во всей области составов. Если зависимость  $g = f(x_2)$  выражается кривой 2 рис. 1, а, т. е. имеется участок, обращенный выпуклостью вверх ( $\partial^2 g / \partial x_2^2 < 0$ ), то в этой области составов система не находится в состоянии устойчивого равновесия. Фактически участок  $MN$  не реализуется, а имеет место разрыв первой производной  $\partial g / \partial x$ ; в этой области составов система расслаивается на две фазы, концентрации которых отвечают точкам, лежащим на бинодали. Поскольку химические потенциалы компонента в обеих фазах равны, это означает, что точки  $M$  и  $N$  имеют общую касательную.

Реально при смешении мы измеряем не абсолютное значение, а среднюю энергию смешения  $\Delta g^m = \Delta G^m / n_1 + n_2$ . В самоизвольном процессе эта величина отрицательная ( $\Delta g^m < 0$ ). Следовательно, для устойчивых систем кривая зависимости  $\Delta g^m = f(x_2)$  лежит в отрицательной области, и во всей области составов она выпукла книзу (рис. 1, б, кривая 1); для неустойчивых систем она лежит в положительной области и выпукла кверху ( $\partial^2 g / \partial x_2^2 < 0$ ), что отражает кривую 2 рис. 1, б. Метастабильным системам, расслаивающимся в определенной области составов, отвечает кривая 3, которая также лежит в отрицательной области.

Система жидкость — жидкость и полимер — растворитель. Для обширных смесей низкомолекулярных жидкостей легко построить кривые зависимости

$$\Delta g^m = f(x_2) \quad (3)$$

Для этого достаточно измерить парциальное давление пара каждого компонента над раствором, по уравнению

$$\Delta \mu_i = RT \ln p_i / p_i^0; \quad (4)$$

рассчитать разность химических потенциалов и по уравнению

$$\Delta g^m = x_1 \Delta \mu_1 + x_2 \Delta \mu_2 \quad (5)$$

среднюю свободную энергию смешения.

Кривые, аналогичные кривым смешения низкомолекулярных жидкостей (например, вода — *n*-алифатические спирты [2]) можно получить и для системы полимер — растворитель [3]. Специфика такой системы проявляется в том, что над

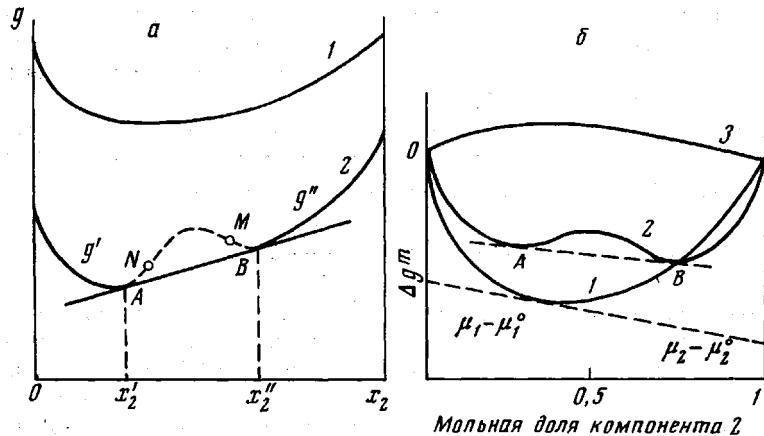


Рис. 1. Изменение с составом средней свободной энергии Гиббса (а) и средней свободной энергии смешения (б) для устойчивой (1); рас-  
слаивающейся (2) и неустойчивой систем (3)

раствором присутствуют пары только низкомолекулярного компонента, поэтому по уравнению (4) можно подсчитать только величину  $\Delta\mu_1$ . Для расчета разности химических потенциалов полимера в растворе и индивидуального полимера приходится пользоваться уравнением Гиббса — Дюгема, и рассчитанные значения  $\Delta\mu_2$  подставлять в уравнение (5).

Графики зависимости  $\Delta g^m$  от состава полимерного раствора, выраженного в весовых долях, в отличие от бинарных систем жидкость — жидкость для системы полимер — растворитель асимметричны, т. е. максимум всегда сдвинут в сторону больших концентраций полимера, что связано с огромным различием в размерах молекул смешиваемых компонентов. В области больших разбавлений кривая практически переходит в прямую, что свидетельствует о меньшей устойчивости умеренно-концентрированных гомогенных растворов по сравнению с более концентрированными.

Отчетливо изменение устойчивости системы полимер — растворитель с температурой видно из рис. 2, на котором представлены данные для системы полистирол — циклогексан, которая обладает верхней и нижней критическими температурами смешения (ВКТС и НКТС), т. е. расслаивается как при охлаждении, так и при нагревании; (ВКТС  $\approx 30^\circ$ ; НКТС =  $204^\circ$  [4]).

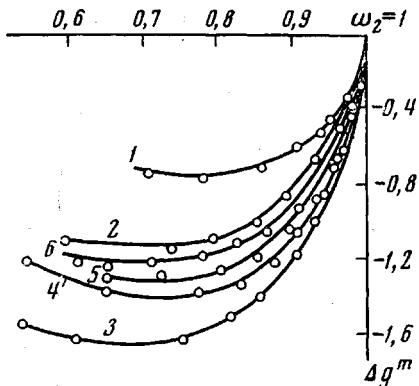
Видно, что при температуре, близкой к расслаиванию  $\Delta g^m$  невелико, и кривая зависимости  $\Delta g^m = f(\omega_2)$  очень полога, т. е. система обладает небольшой устойчивостью. По мере повышения температуры до  $100^\circ$  и удаления от кривой фазового расслоения величина  $\Delta g^m$  становится более отрицательной, и кривизна увеличивается. При дальнейшем повышении температуры устойчивость системы закономерно уменьшается. Следовательно, термодинамическая устойчивость гомогенной системы задолго до достижения температур фазового равновесия уменьшается. Подробно эти вопросы рассмотрены в [5, 6].

**Система полимер — полимер.** Несмотря на широкое развитие синтеза полимеров и появления новых высокомолекулярных веществ, одним из методов получения полимерных материалов с оптимальными свойствами является смешение полимеров друг с другом. Однако на этом пути возникает ряд трудностей, связанных с проб-

лемой «совместимости» полимеров. В этот термин вкладывают совершенно различное содержание, разделяя часто это понятие на термодинамическую и эксплуатационную совместимость. Под термодинамической совместимостью понимают образование истинного раствора одного полимера в другом, т. е. их самопроизвольную взаимную растворимость; под эксплуатационной — возможность получения пригодных для эксплуатации полимерных композиций. В большинстве случаев эти понятия не совпадают, так как взаимная растворимость твердых полимеров ничтожно

Рис. 2. Изменение средней свободной энергии смешения с составом для системы полистирол — циклогексан:

1 — 25, 2 — 65, 3 — 100,  
4 — 120, 5 — 140, 6 — 165°



мала [7]. Однако многие из них дают смеси с хорошими механическими свойствами.

Нам представляется, что и в данном случае правильнее будет употреблять термин термодинамическая устойчивость системы полимер — полимер, используя общепринятые критерии устойчивости по отношению к диффузии. Но здесь возникают трудности, связанные с определением свободной энергии смешения полимеров друг с другом, ибо давление пара полимера измерить нельзя. Поэтому данные по свободной энергии смешения полимеров отсутствуют.

Но если нельзя определить величину  $\Delta G^m$  непосредственно, может быть можно это сделать косвенным путем, воспользовавшись основным свойством функций состояния — независимостью их от пути процесса. Этим в свое время воспользовался Гесс, предложивший метод расчета тепловых эффектов химических реакций в тех случаях, когда измерить их непосредственно трудно. Закон Гесса основан на независимости от пути такой функции состояния, как энталпия.

Свободная энергия Гиббса, или изобарно-изотермический потенциал — это тоже функция состояния системы, следовательно, разность значений этого параметра для конечного и начального состояния  $G_{\text{кон}} - G_{\text{нач}}$  не зависит от пути, по которому протекает процесс.

Примем за начальное состояние число грамм полимера I  $m_1$  и полимера II  $m_2$  и какое-то достаточно большое количество растворителя. Конечным состоянием будет раствор обоих полимеров в этом растворителе. Этот раствор можно получить двумя путями: 1) приготовить смесь этих полимеров и растворить ее в большом количестве растворителя и 2) приготовить растворы каждого из двух полимеров и слить их вместе.

Все сказанное выше можно выразить системой уравнений, аналогичных термохимическим, а именно:

$$1) m_1 \text{ г полимера I} + \text{растворитель} = \text{раствор I} - \Delta G_I \quad (8)$$

$$m_2 \text{ г полимера II} + \text{растворитель} = \text{раствор II} - \Delta G_{II} \quad (9)$$

$$\text{Раствор I} + \text{раствор II} = \text{раствор IV}$$

$$2) m_1 \text{ г полимера I} + m_2 \text{ г полимера II} = \text{раствор III} - \Delta G_x \quad (6)$$

$$\text{Раствор III} + \text{растворитель} = \text{раствор IV} - \Delta G_{III} \quad (7)$$

$$\text{Отсюда } -\Delta G_x - \Delta G_{III} = -\Delta G_I - \Delta G_{II} \quad (10)$$

В этих уравнениях  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  — свободные энергии смешения первого, второго полимера и их смеси с общим растворителем соответственно, а  $\Delta G_x$  — сво-

бодная энергия смешения полимеров друг с другом, которая может быть рассчитана по уравнению

$$-\Delta G_x = -\Delta G_I - \Delta G_{II} + \Delta G_{III} \quad (14)$$

Для получения средней свободной энергии смешения полимеров друг с другом  $\Delta g_x$ , т. е. величины, отнесенной к 1 г смеси, в уравнение (11) следует подставлять значения  $\Delta G_I$  и  $\Delta G_{II}$ , отнесенные к 1 г полимера, умноженные на количество полимера в смеси. Например, при соотношении полимеров в смеси 0,3 : 0,7

$$\Delta g_x = -0,3\Delta G_I - 0,7\Delta G_{II} + \Delta G_{III} \quad (12)$$

Свободную энергию смешения полимеров можно рассчитать и из более простого цикла, а именно: 1) механическая смесь кусочков обоих полимеров + рас-

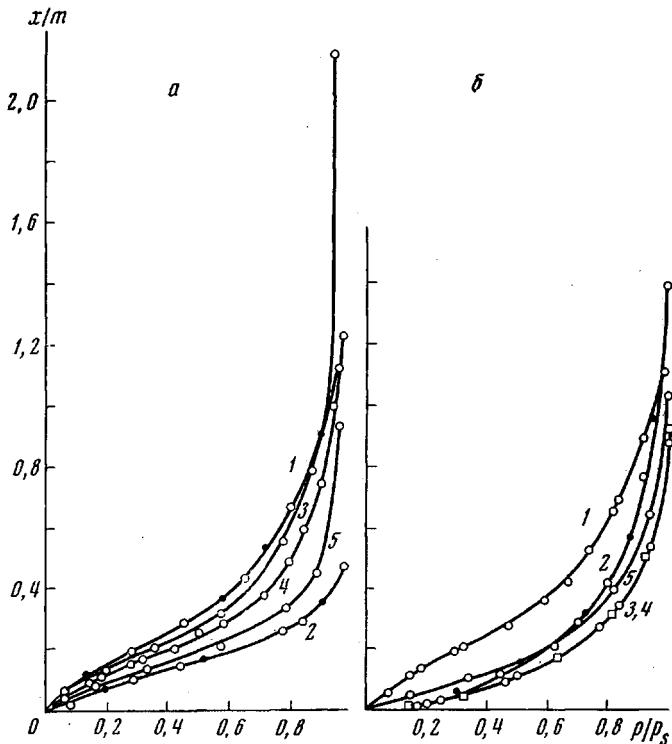


Рис. 3. Изотермы сорбции паров этилацетата систем:  
 а — НЦ — АЦ: 1 — НЦ; 2 — АЦ; 3 — смесь 0,85 : 0,15; 4 — смесь 0,5 : 0,5; 5 — смесь 0,3 : 0,7; б — НЦ — ПВА: 1 — НЦ; 2 — ПВА; 3 — смесь 0,3 : 0,7; 4 — смесь 0,5 : 0,5; 5 — смесь 0,7 : 0,3; темные точки — параллельные опыты

творитель = раствор I —  $\Delta G_I$ ; 2) пленка, сформованная из растворов обоих полимеров (или их вальцованный смесь) + растворитель = раствор II —  $\Delta G_{II}$

$$\Delta G_x = \Delta G_I - \Delta G_{II} \quad (13)$$

Возникает естественный вопрос о правомочности такого рода рассуждений, учитывая, что подавляющее большинство полимеров не совмещается в растворах, т. е. растворы расслаиваются. Однако такое расслаивание не происходит в достаточно разбавленных растворах полимеров в общем растворителе [8, 9], оно практически не происходит и в достаточно концентрированных растворах из-за их высокой вязкости. Расслаивание растворов, в которых имеются различные полимеры, наблюдается в сравнительно узкой области концентраций и происходит оно достаточно медленно. Если время расслаивания значительно больше времени эксперимента, мы можем такую систему считать метастабильной, а, как уже было сказано, устойчивые и метастабильные системы имеют много общего [1].

Для проверки изложенного выше были взяты две модельные системы, одна из которых, по данным Добри, является совместимой, а другая — несовместимой [8]. Примером первой системы является нитрат целлюлозы (НЦ) — поливинилацетат (ПВА), примером второй системы — НЦ — ацетат целлюлозы (АЦ). Характеристика исходных полимеров приведена ниже.

Полимер $M \cdot 10^3$	НЦ *	АЦ **	ПВА
	83	81	280

Для расчета  $\Delta g_x$  пользовались первым циклом, параметры  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$  рассчитывали на основании изотерм сорбции, полученных в работе [10] с помощью обычной весовой сорбционной установки [11]. Общим растворителем (сорбатом) служил этилацетат (ЭА). Изотермы сорбции представлены на рис. 3.

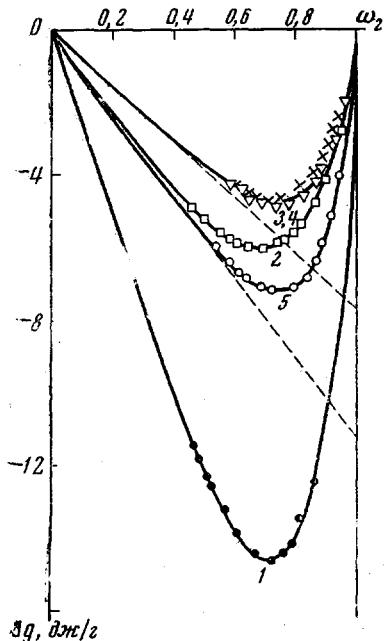


Рис. 4

Рис. 4. Изменение средней свободной энергии смешения от состава в растворе этилацетата системы НЦ — ПВА. Пояснение кривых см. рис. 3, б

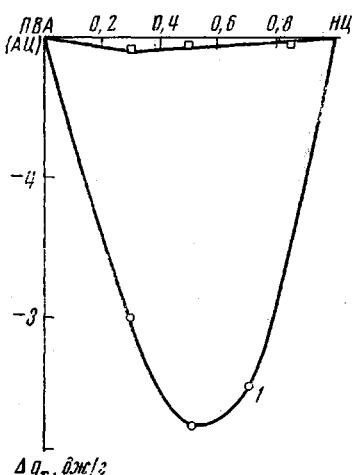


Рис. 5

Рис. 5. Изменение средней свободной энергии Гиббса  $\Delta g_x$  в зависимости от соотношения компонентов смеси: 1 — НЦ — ПВА; 2 — НЦ — АЦ

Обращает на себя внимание различное расположение изотерм для исходных полимеров и их смесей: для несовместимой системы изотермы сорбции ЭА на смесях лежат между изотермами сорбции на индивидуальных полимерах. Такое расположение изотерм мы наблюдали и для других изученных систем. Для совместимой в растворах системы изотермы сорбции ЭА на смесях проходят ниже изотерм сорбции на обоих индивидуальных компонентах. Качественно это можно объяснить тем, что полимеры хорошо взаимодействуют друг с другом и поэтому их смесь хуже взаимодействует с растворителем по сравнению с ее компонентами.

На основании данных рис. 3 по уравнению (4) были рассчитаны величины  $\Delta\mu_1$ , по уравнению Гиббса — Дюгема —  $\Delta\mu_2$  и по уравнению (5) —  $\Delta g^m$ . Концентрационная зависимость этих величин для всех растворов на примере системы НЦ — ПВА представлена на рис. 4. Аналогичный вид имеют концентрационные кривые изменения  $\Delta g^m$  для системы НЦ — АЦ. Экспериментальные точки получены только для средней области концентраций, в которой хорошо видны минимумы на кривых. По-

\* 11,9% N<sub>2</sub>; \*\* АЦ число 53,9%.

скольку известен общий вид такого рода зависимости, то мы считали возможным экстраполировать эти кривые в точки координат с  $\omega_1$  и  $\omega_2 = 1$ .

Кривые  $\Delta g^m = f(\omega_2)$  выпуклы книзу и лежат в отрицательной области, что указывает на термодинамическую устойчивость всех образующихся растворов.

Следующим этапом расчета является переход от величин  $\Delta g^m$ , отнесенных к 1 г раствора, к величинам, отнесенными к 1 г полимера или 1 г смеси полимеров. Для этого величину  $\Delta g^m$  следует умножить на сумму масс полимера и растворителя и разделить на массу полимера, т. е. поделить на весовую долю полимера  $\omega_2$ .

Таблица 1

Средние свободные энергии смешения полимеров друг с другом

Система	$\Delta g_x$ , дж/с·смеси	Сорбат
НЦ — ПВА	-9,8	Ацетон
АЦ — ПВА	-1,7	ЭА
ПВХ — ПММА	-0,7 *	ТГФ
	-0,3 **	
НЦ — АЦ	-0,2	ЭА
ПВХ — СКБ	0,6	ТГФ

\* По первому циклу. \*\* По второму циклу.

Примечание. ПММА — полиметакрилат; ПВХ — поливинилхлорид; СКБ — бутадиеновый каучук; ТГФ — тетрагидрофуран.

Следовательно, проводя такие касательные, мы получаем величины  $\Delta G_I$ ,  $\Delta G_{II}$  и  $\Delta G_{III}$ , которые подставляем в уравнение (12).

Зависимость рассчитанных таким образом средних свободных энергий смешения  $\Delta g_x$  полимеров друг с другом от состава смеси представлена на рис. 5. Видно, что эта зависимость для системы НЦ — ПВА выражается кривой, выпуклой книзу во всей области составов, и значения  $\Delta g_x$  достаточно велики. Следовательно, эта система является термодинамически устойчивой во всей области составов. Для системы НЦ — АЦ значения  $\Delta g_x$  очень малы, и зависимость  $\Delta g_x$  от состава смеси выражается прямой, что указывает на большую область расслаивания.

Подобные расчеты были произведены и для других систем полимер — полимер. В табл. 1 приведены значения  $\Delta g_x$  для ряда полимерных смесей при соотношении компонентов 1 : 1. В последней графе указан растворитель, сорбция которого была изучена. Из таблицы видно, что для системы НЦ — ПВА абсолютное значение значительно больше, чем для других систем, однако во всех случаях за исключением последнего наблюдаются отрицательные значения  $\Delta g_x$ .

Нам представляется, что это обусловлено взаимной растворимостью сегментов макромолекул и образованием переходных слоев [7], наличие которых способствует устойчивости этих систем, являющихся метастабильными системами, которые могут существовать и эксплуатироваться. Для системы ПВХ — СКБ  $\Delta g_x > 0$ , следовательно это термодинамически неустойчивая система.

В табл. 1 для системы ПВХ — ПММА приведены два значения  $\Delta g_x$ , первое из которых получено по 1), а второе по 2). Видно, что в пределах ошибки расчета эти значения совпадают. Следовательно, принципиально можно пользоваться обоими путями для расчета  $\Delta g_x$ , и на первый взгляд кажется, что второй путь проще. Однако, если мы хотим получить значения  $\Delta g_x$  для смесей полимеров, например трех составов, то для первого цикла необходимо иметь пять изотерм, а для второго — шесть. Если надо получить данные для пяти смесей, то для первого цикла необходимо получить семь изотерм, а для второго — десять.

**Термодинамическая устойчивость и термодинамическое средство.** Термодинамическая устойчивость системы непосредственно связана с термодинамическим или химическим средством между компонентами, которое, в свою очередь определяет направленность процессов. При одних и тех же условиях количественно все эти

$$\Delta G = \frac{\Delta g^m}{\omega_2} \quad (13)$$

Поскольку зависимость  $\Delta g^m$  от  $\omega_2$  выражается не прямой линией, а кривой с минимумом, то величина  $\Delta g^m / \omega_2$  не является постоянной. Так как цикл уравнений должен быть справедлив в области сильно разбавленных растворов (когда  $\omega_2$  близко к нулю), то естественно рассмотреть предел  $\Delta g^m / \omega_2$  при  $\omega_2 \rightarrow 0$ . Легко видеть, что этот предел равен значению производной  $(\partial \Delta g^m / \partial \omega_2)_{\omega_2 \rightarrow 0}$ . Последняя величина имеет геометрический смысл тангенса угла наклона касательной, проведенной к графику зависимости  $\Delta g^m = f(\omega_2)$  в точке  $\omega_2 = 0$ , величина которого совпадает с длиной отрезка, отсекаемого ею на ординате  $\omega_2 = 1$ .

свойства выражаются изменением одной и той же термодинамической функции. Так, при постоянных давлении и температуре ( $P, T = \text{const}$ ) мерой термодинамической устойчивости, термодинамического сродства и направленности процесса является отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса или химических потенциалов компонентов системы ( $\Delta G < 0$ ;  $\Delta\mu_i < 0$ ). Химическое сродство — это изменение этих параметров с координатой реакции  $\xi$  [1]

$$A = - \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} \quad (14)$$

Чем больше абсолютные значения этих изменений, тем больше сродство между компонентами, тем лучше идет процесс в направлении их смешения или соединения (в случае химических реакций), тем больше термодинамическая устойчивость системы.

Если под влиянием какого-то возмущения, например температуры, отрицательное значение указанных величин убывает, то это означает не только понижение термодинамической устойчивости, но и уменьшение термодинамического сродства между компонентами. Следовательно, рис. 2 свидетельствует о том, что для систем, обладающих ВКТС и НКТС, термодинамическое сродство между полимером и растворителем с изменением температуры изменяется по кривой с максимумом. Если ВКТС  $<$  НКТС, то при повышении температуры оно возрастает, а затем убывает. Впервые это было показано для системы полизобутилен — дибутиловый эфир Делмас и Паттерсоном [12], которые измеряли температурную зависимость второго вириального коэффициента — параметра, связанного с величиной  $\Delta\mu_1$  и являющегося очень распространенной мерой термодинамического сродства между полимером и растворителем. Для ряда других полимерных систем это показано в работе [6]. Очевидно, если ВКТС  $>$  НКТС, т. е. диаграмма состояния имеет вид замкнутого кольца, то сродство между компонентами с повышением температуры убывает, а затем возрастает.

Величина сродства между полимером и растворителем, выраженная параметром  $\Delta G$ , обычно колеблется в пределах от  $-1$  до  $-10$  ккал/г. Чем она больше, тем лучше в термодинамическом смысле растворитель. Уменьшение параметра  $\Delta G$  (или  $\Delta\mu_i$ ) означает, что растворитель в термодинамическом смысле становится хуже. Однако даже в тех случаях, когда жидкость является очень плохим растворителем, т. е. когда полимер практически в низкомолекулярной жидкости не набухает, в связи с чем эту жидкость называют «инертной», мы наблюдаем некоторое понижение давления пара этой жидкости и получаем определенные небольшие отрицательные значения величины  $\Delta\mu_1$ . Это понятно, так как в этом случае молекулы паров жидкости сорбируются в порах полимера, служащего сорбентом, происходят явления смачивания и адсорбции, которые являются термодинамически необходимыми явлениями и сопровождаются уменьшением свободной энергии. В тех же пределах колеблются значения  $\Delta G$  для системы полимер — полимер (табл. 1). В случае термодинамически устойчивой системы термодинамическое сродство между компонентами велико, и оно уменьшается при переходе к другим системам. Небольшие, но отрицательные значения величин  $\Delta G$  свидетельствуют о наличии взаимодействия между компонентами, которое может выражаться, например, в адсорбции одного полимера на поверхности неразрушенных частиц другого.

**Термодинамическая устойчивость и структура раствора.** Под структурой понимают пространственное расположение составляющих тело частиц и их взаимосвязь. Так, взаимное расположение химически связанных атомов представляет структуру или конфигурацию молекулы. Взаимное расположение молекул составляет надмолекулярную структуру. Примером является кристалл, построенный из молекул. Но многообразие надмолекулярных структур может быть не только в кристаллическом, но и в аморфном состоянии.

Структуры могут иметь нефлуктуационный и флукуционный характер, т. е. разрушаться или не разрушаться тепловым движением. Первое характерно для кристаллических и твердых аморфных тел, второе — для жидкостей.

Рентгенографически доказано наличие ближнего порядка не только для жидкостей с водородными связями, но и для жидких парафинов и металлов. Убедительно показано, что при плавлении металлов и их сплавов расположение атомов относительно друг друга сохраняет черты той взаимной координации, которая существует в твердом состоянии. Вода при температурах, близких к нулю, имеет ажурную структуру льда [13]. Кобеко писал: «Каждой температуре отвечает новое взаимное расположение молекул, новая структура жидкости» [14].

Страстным пропагандистом идей о структуре полимеров был Каргин, который совместно с Китайгородским и Слонимским [15] выдвинули положение о том, что аморфные полимеры построены либо из свернутых цепей, образующих глобулы, либо из развернутых цепей, собранных в пачки. Они указывали, что пачки могут существовать в стеклообразном, эластичном и вязкотекучем состояниях. В двух последних случаях, подобно роям в жидкостях, пачки носят флуктуационный характер.

Эти представления, впоследствии получившие экспериментальное подтверждение, оказали влияние и на других исследователей. Так, Джейл, 10 лет спустя, писал, что в расплаве полимера должны быть локализованные области, в которых сегменты молекул упакованы параллельно. Такие группы он называет роями или пачками [16]. Он указывал на отсутствие прямых доказательств существования упорядоченности полимеров в расплавленном состоянии. Теперь они имеются в работах Каргина, Овчинникова и Марковой [17], которые показали, что расплавы полиэтилена и других полимеров состоят из различно ориентированных областей, в которых участки цепных молекул расположены параллельно друг другу, образуя ориентационный порядок и ближний порядок в расположении центров тяжести.

Таким образом, в настоящее время экспериментально доказано наличие структуры полимеров не только в твердом, но и в жидком состояниях.

При смешении жидкостей друг с другом структура каждой из них меняется. Это отчетливо показано методами рентгенографии и ИК-спектроскопии для водно-спиртовых растворов [2]. При малых количествах воды в растворе сохраняется структура спирта, при малых количествах спирта — структура воды. В средней области концентраций в динамическом равновесии существуют ассоциаты из молекул одного сорта и сольваты из разнородных молекул. Структурные исследования растворов подтверждаются их термодинамическими исследованиями. В частности, взаимная ориентация разнородных молекул в растворе отражается в уменьшении энтропии при смешении [1].

При растворении полимеров также должна изменяться структура обоих компонентов. Однако до сих пор обращалось внимание главным образом на изменение структуры полимера под влиянием растворителя. Вошли уже в обиход такие термины как меж- и внутриструктурное набухание.

Но при растворении полимера изменяется и структура растворителя, молекулы которого ориентируются возле цепей полимера. Это проявляется в уменьшении парциальной энтропии растворителя [3], в уменьшении сжимаемости ориентированных сольватных слоев [18], в знаке двойного лучепреломления растворов, что впервые показано в [19] Фрисман, Дадиванян и Дюжевым в диэлектрических свойствах растворителя [20]. Борисова и Чирков показали, что ориентация молекул растворителя приводит к уменьшению его времени релаксации в растворе [21]. Здесь имеется полная аналогия с хорошо известными явлениями изменения упорядочения и времени релаксации воды и органических жидкостей при внесении в них электролитов, что проявляется в положительной и отрицательной сольватации.

Все это свидетельствует о наличии структуры в растворах полимеров, о чем прямо говорит последняя работа Берри [22], который с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния показал наличие ближнего порядка в концентрированных растворах жесткоцепного ароматического полимера. Он пишет, что с увеличением концентрации раствора наблюдается интенсификация надмолекулярной структуры. В последние годы этот термин все чаще встречается в работах исследователей.

Структуры, образующиеся в растворах, не являются результатом геометрического переплетения макромолекул, как это предполагал Бики и что называется концепцией зацеплений [23], которая была подвергнута критике Фоксом, который писал,

что молекулярные цепи не могут вести себя подобно веревкам, образуя петлю, а имеет место обычная межмолекулярная ассоциация [24].

Начиная с 1964 г., Ферри с сотр. [25, 26] в серии работ экспериментально показали, что температурная зависимость вязкости и других реологических свойств растворов ряда полимеров противоречит модели Бики. Они высказали соображение об образовании в концентрированных растворах полимеров ассоциатов, простирающихся на сравнительно большое расстояние, возникающих не в результате геометрических переплетений, а в результате межмолекулярных контактов, которые лабильны, легко смещаются, что позволяет осуществляться течению. При нагревании такие ассоциаты обратимо диссоциируют, поэтому в работах [25, 26] была сделана попытка рассчитать энергию диссоциации.

Эта точка зрения, которой придерживался и Хираи [27], полностью совпадает со взглядами Каргина на структуру растворов полимеров, сформулированными еще в 1939 г. [28].

Но если это так, то при концентрировании бесконечно разбавленных растворов и контактировании молекулярные клубки должны разворачиваться. На необходимость такого разворачивания указывали Флори [29] и Френкель [30]. Следовательно, ассоциаты должны образовываться из более или менее распрямленных макромолекул, что подтверждается прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями разбавленных растворов ряда полимеров, проведенными Каргиным с сотр. [31].

При дальнейшем увеличении концентрации в растворе образуются флюктуационные пространственные сетки, представления о которых ввел Лодж [32]. Но в отличие от него еще в 1965 г. мы высказали предположение о том, что эти сетки образованы не макромолекулами, а их агрегатами [33], что находится в согласии с представлениями, развивамыми в последние годы Принсом [34], который писал: «Аморфные полимерные сетки обычно рассматривают как ансамбль беспорядочно связанных свернутых цепей. Реальная структура, однако, может быть значительно сложнее, и существование межмолекулярных взаимодействий может приводить к упорядочению сетки», что доказано экспериментально работами Принса [34] и Стейна [35].

При очень большой плотности упаковки макромолекул и, следовательно, большом межмолекулярном взаимодействии эти агрегаты могут оказаться настолько прочными, что тепловым движением они разрушаться не могут. Так, имеющиеся в водных разбавленных растворах поливинилового спирта ПВС агрегаты не разрушаются вплоть до очень высоких температур [36]. И здесь проявляется роль хорошего растворителя, который нарушает связи не только между агрегатами, но и внутри агрегатов. Плохой в термодинамическом смысле растворитель все связи разрушать не может, ибо в этом случае энергия контактов полимер — растворитель меньше, чем полимер — полимер. Поэтому даже из самых общих соображений следует, что в растворах полимеров в плохих растворителях должны быть большие по размерам, чем в хороших и, следовательно, менее подвижные структуры, что должно сказываться на времени релаксации раствора. Действительно, время релаксации раствора, рассчитанное на основании его диэлектрических свойств, в среде плохого растворителя всегда больше, чем в среде хорошего (см. статью А. И. Суворовой и др., стр. 2674).

Все изложенное выше не оставляет сомнений в том, что в растворах полимеров имеются структуры, причем в концентрированных растворах они имеют характер флюктуационной сетки, которую продолжают, к сожалению, называть «сеткой зацеплений», что очень неудачно, так как никаких зацеплений нет, а существуют более или менее лабильные контакты, нарушающиеся при течении.

Структурообразование в жидкостях и растворах сказывается на их вязкости. На это обращал внимание Кобеко [14], и для низкомолекулярных жидкостей взаимосвязь между структурой и вязкостью четко показана Голиком с сотр. [37]. Так, более компактное расположение молекул циклических парафинов по сравнению с линейными приводит к более сильным межмолекулярным взаимодействиям, к большей их вязкости и к меньшей сжимаемости. Изовязкостные вещества имеют одинаковый ближний порядок и одинаковую сжимаемость. Авторы делают вывод, что вязкость и сжимаемость жидкостей непосредственно связаны с ближним порядком, т. е. со структурой. И это закономерно, так как и то и другое свойство зависит от свободного объема, являющегося важным элементом структуры жидкости. Однако в этот термин

вкладывается часто различный физический смысл, в связи с чем этот вопрос недавно был очень подробно рассмотрен в обзоре Говарда [38], в котором он приводит уточнение этого понятия, данного Бонди и Гильдебрандом.

Следует различать: 1) пустой объем, представляющий разность между мольным объемом тела при данной температуре и объемом 1 моля вещества, рассчитанным из ван-дер-ваальсовых размеров, полученных рентгеновской дифракцией; 2) объем расширения, т. е. разность между объемом тела при данной температуре и 0°К в предположении плотной кристаллической упаковки; 3) флуктуационный объем, являющийся произведением объема, образованного в результате отклонений молекулы от ее центра тяжести при тепловом движении, на число молекул в 1 моле.

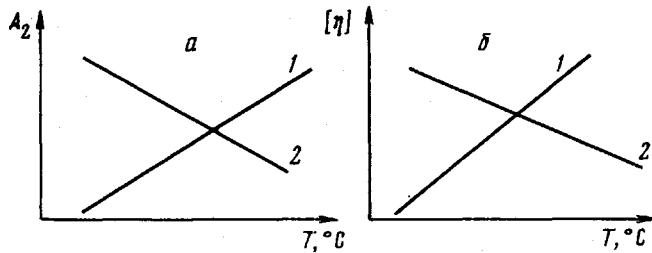


Рис. 6. Температурная зависимость второго вириального коэффициента  $A_2$  (а) и характеристической вязкости  $[\eta]$  (б) систем с ВКТС (1) и с НКТС (2)

Вязкость жидкостей связана с объемом расширения, который всегда меньше пустого объема и может быть определен точно в том случае, если мы знаем объем тела при 0°К. Существует много методов оценки этой величины [38]. Полученные с их помощью значения отличаются на 2–3%. Поэтому можно считать, что для низкомолекулярных жидкостей значения  $V_0$  установлены и, следовательно, известны их объемы расширения.

Для полимеров определение  $V_0$  значительно сложнее, ибо многие методы, требующие знания критических параметров, применить нельзя. При попытке экстраполяции значений плотностей возникают трудности, связанные со стеклованием полимеров. Говард полагает, что наиболее точные данные могут быть получены при использовании метода Гильдебранда, т. е. из расчета внутренних давлений, что требует измерений при высоких давлениях выше температуры стеклования  $T_c$  полимера. Такие измерения были предприняты Рехаге и Брейером. Они получили для полистирола (ПС) значение  $V_0 = 0,82 - 0,85 \text{ см}^3/\text{г}$  или  $85 - 88 \text{ см}^3/\text{осново-моль}$ . Это дает для объема расширения при  $T_c$  значения  $0,13 - 0,17 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Свободный объем полимера всегда меньше свободного объема низкомолекулярных аналогов, так как при полимеризации межмолекулярные связи заменяются на более короткие химические.

При растворении полимер как бы расширяется, а растворитель как бы сжимается, причем эти эффекты не сбалансированы, а в зависимости от их соотношения растворение сопровождается либо сжатием, либо расширением [39–42], обусловленным именно изменением свободного объема. Следовательно, свободный объем раствора не равен сумме объемов компонентов. Эти эффекты сравнительно невелики, но в современной термодинамике показано, что они играют решающую роль и оказывают влияние на все термодинамические параметры раствора [43]. Поэтому представления об аддитивном сложении свободных объемов полимера и растворителя, лежащие в основе многих теорий вязкости, в корне неправильны и не могут привести к верным результатам.

Таким образом, важными структурными параметрами растворов полимеров являются флуктуационная сетка и свободный объем, которые связаны с вязкостью, что было показано в многочисленных работах, проведенных нами совместно с Древалем, Луцким, Курбаналиевым, Ботвинником и др. [44–50].

Мы широко варьировали факторы, влияющие на прочность и размеры надмолекулярных структур — молекулярный вес полимера, гибкость его цепи, межцепное

взаимодействие и концентрацию, а также факторы, способствующие разрушению структур: температуру, природу растворителя и напряжение сдвига. Такая широкая вариация всех параметров позволила установить ряд фундаментальных закономерностей, впоследствии подтвержденных другими исследователями.

В этих работах отчетливо было показано, что термодинамическое средство растворителя, или его «качество» по-разному оказывается на вязкости растворов гибко-и жесткоцепных полимеров. Так, вязкость растворов такого гибкоцепного полимера, как полидиметилсилоксан, при любых концентрациях с ухудшением качества растворителя уменьшается, т. е. для концентрированных растворов, наблюдаются те же закономерности, что и для разбавленных. Вязкость концентрированных растворов полизобутилена от качества растворителя не зависит [50], что согласуется с данными Берри и Фокса [51]. Вязкость 15–18%-ых растворов ПС также не зависит от качества растворителя, на что обращал внимание и Оноги с сотр. [52]. Однако вязкость более концентрированных растворов ПС с ухудшением качества растворителя не уменьшается, а возрастает, и при объемной доле полимера  $\varphi_2 = 0,5$ –0,6 вязкость эквивалентных растворов ПС в плохом растворителе может быть в сотни раз больше, чем в хорошем [44]. Вязкость концентрированных растворов АЦ в плохом растворителе в 10 000 раз больше, чем в хорошем [48].

Недавно аналогичные результаты были получены Ганди и Вильямсом [53] для растворов ПС и ПММА, и авторы называют это «драматической» чувствительностью вязкости раствора к природе растворителя.

Такой огромный эффект нами был объяснен [44] влиянием растворителя на структуру полимера, которая значительно лучше разрушается хорошими растворителями, чем плохими. Поэтому плотность флуктуационной сетки раствора в плохом растворителе больше чем в хорошем, что впоследствии было подтверждено рядом фактов.

Виноградов и Титкова [54], подвергая растворы ПС лиофильной сушке, показали, что удельная поверхность аэрогелей, полученных из растворов в хорошем растворителе, в 15–20 раз больше удельной поверхности аэрогелей, полученных из растворов в плохих растворителях. В работе [55] показано, что суммарный объем пор пленок и нитей ПС и АЦ, сформованных в среде хорошего растворителя, больше, чем в среде плохого.

Высокая вязкость концентрированных растворов полимеров в плохих растворителях обусловлена наличием плотноупакованных агрегатов с высокой интенсивностью межмолекулярного взаимодействия, из которых построены флуктуационные сетки и которые не разрушаются даже при бесконечном разбавлении. Их существование в последнем случае приводит к аномально высоким значениям молекулярных весов, измеренных в растворах в плохих растворителях, что было доказано Моравцем [56] и Кратохвилом [57]. Эти особо прочные агрегаты не разрушаются часто даже внешним механическим полем и тепловым движением, если их энергия меньше энергии межмолекулярного взаимодействия [48].

Структура раствора полимера изменяется с температурой. Изменения в термодинамическом средстве компонентов и в термодинамической устойчивости системы, наблюдающиеся при изменении температуры (рис. 2), отражают эти структурные изменения, т. е. изменения как в конформациях макромолекул, так и в степени их агрегирования.

В отличие от чистых жидкостей, структура раствора с изменением температуры изменяется не только под влиянием теплового движения, которое всегда стремится ее разрушить, но также в результате изменения качества растворителя с температурой. В системах с НКТС хороший растворитель может стать с повышением температуры более плохим и, следовательно, в меньшей степени будет разрушать структуру полимера и раствора. Поэтому при более высокой температуре раствор может оказаться более структурированной системой, чем при более низких температурах. Для других систем или для тех же систем в другой области температур может наблюдаться обратное явление, т. е. структурообразование интенсивнее происходит при охлаждении. Вязкость раствора в первом случае будет уменьшаться с повышением температуры меньше, чем во втором, и это проявляется в различных

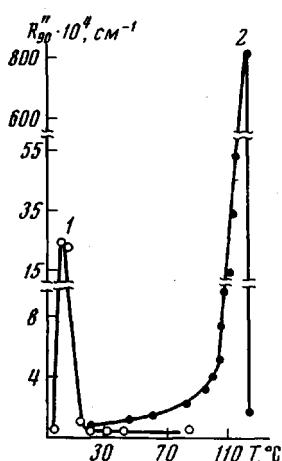


Рис. 7. Зависимость избыточного релеевского рассеяния света от температуры систем с ВКТС (1) и НКТС (2)

значениях теплот и энтропий активации вязкого течения и их температурных коэффициентов [58—59].

В области очень разбавленных растворов даже температурный коэффициент самой вязкости разный в зависимости от наличия ВКТС или НКТС. Это было показано в ряде работ [60—62]. При наличии ВКТС растворитель при повышении температуры становится лучше, молекулярные клубки разбухают больше, и характеристическая вязкость  $[\eta]$  возрастает. Для систем, обладающих НКТС, с повышением температуры качество растворителя ухудшается, клубки разбухают меньше, и  $[\eta]$  уменьшается (рис. 6).

Структурообразование в растворах отражается в изменении релеевского рассеяния света с температурой. При приближении системы к ВКТС светорассеяние возрастает с понижением температуры, при приближении к НКТС — с повышением [63]. Если система обладает одновременно ВКТС и НКТС, то светорассеяние изменяется с температурой по кривой с минимумом [43]. В момент расслаивания происходит интенсивное структурообразование.

Характерные пики на кривых температурной зависимости избыточного светорассеяния (рис. 7) наблюдаются не только при критической концентрации (критическая опалесценция), но и при любых концентрациях раствора при температуре фазового расслоения [64]. Причиной их является микрорасслаивание системы, они отражают интенсивное структурообразование, происходящее в системе еще до макрорасслаивания и наблюдается даже в том случае, когда макрорасслаивание практически не происходит, например при застудневании системы [65].

Таким образом, задолго до достижения фазового расслоения еще в гомогенных растворах происходят процессы структурообразования, подготавливающие сам процесс расслаивания. Однако это структурообразование должно происходить по-разному при приближении к ВКТС и НКТС, на что нами было указано ранее [66].

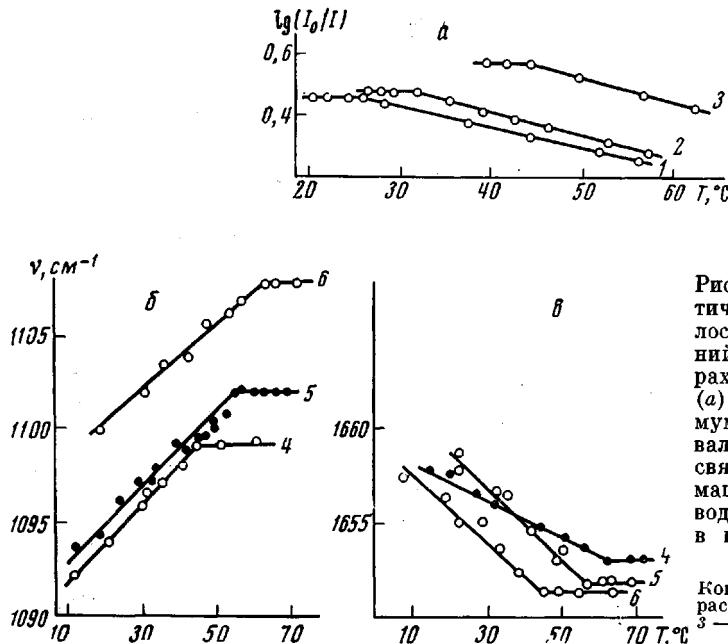


Рис. 8. Зависимость оптической плотности полос валентных колебаний ОН-групп в растворах ПОПД в *n*-гексане (а) и положения максимумов полос поглощения валентных колебаний связи С—О (б) и деформационных колебаний воды в растворах ПОПД в воде (в) от температуры

Концентрация ПОПД в растворах: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 37, 4 — 20, 5 — 40, 6 — 50%

В пользу такого предположения свидетельствуют различные термодинамические критерии ВКТС и НКТС (1), а именно: для ВКТС характерны положительные избытки энталпий и энтропий смешения ( $H^e > 0$  и  $S^e > 0$ ) и вторые производные средних энталпий и энтропий смешения по составу отрицательны.

$$\left( \frac{d^2h}{dx_2^2} \right)_c < 0 \quad \left( \frac{d^2s}{dx_2^2} \right)_c < 0 \quad (15)$$

Это означает, что кривые концентрационной зависимости средней энталпии и энтропии смешения выпуклы кверху. Для НКТС  $H^e < 0$  и  $S^e < 0$ , и производные средних энталпий и энтропий смешения по составу положительны

$$\left( \frac{d^2h}{dx_2^2} \right)_c > 0 \quad \left( \frac{d^2s}{dx_2^2} \right)_c > 0, \quad (16)$$

т. е. кривые концентрационной зависимости этих параметров выпуклы книзу.

Эти термодинамические критерии соблюдаются не только для самой критической точки, но часто задолго до ее достижения [67]. Все это свидетельствует о том, что в одной области температур или в одних системах образование структур в системе сопровождается поглощением тепла и возрастанием энтропии; в другой области температур или в других системах — структурообразование сопровождается выделением

Таблица 2  
Размеры молекул и рассеивающих частиц

Система	$T, ^\circ C$	$A_2 \cdot 10^4, \text{с}^2 \text{см}^2 / \text{моль}$	[n]	$(\bar{h}^2)^{1/2}, \text{А}$
ПОЭ — вода (НКТС)	20	6,0	5,4	1600
	45	4,8	4,2	2300
	70	3,0	3,0	2900
ПОЭ — <i>n</i> -толуол (ВКТС)	40	—1,4	2,7	3000
	70	—0,6	2,7	1400

тепла и уменьшением энтропии. Следовательно, структуры различные, и представляло интерес это показать какими-либо структурными методами. С этой целью мы провели исследования температурной зависимости светорассеяния и вязкости систем полиоксиэтилен (ПОЭ) — вода и ПОЭ — толуол в области больших разбавлений. Были рассчитаны вторые вириальные коэффициенты  $A_2$ , среднеквадратичные размеры рассеивающих частиц и характеристические вязкости [64] (табл.2).

Представленные данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры вода становится более плохим растворителем ПОЭ, и размер рассеивающих частиц постепенно возрастает при приближении к НКТС. Толуол является очень плохим растворителем ПОЭ, его качество ухудшается при понижении температуры и приближении ее к ВКТС, что приводит к образованию очень крупных рассеивающих частиц. Дополнительные исследования этих же систем с помощью поляризованного света показали, что частицы, образующиеся вблизи ВКТС, анизотропны, а вблизи НКТС — изотропны.

Все это приводит к заключению, что при приближении к ВКТС образуются вытянутые

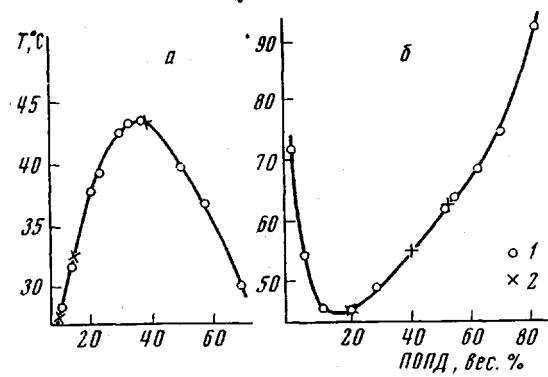


Рис. 9. Диаграмма состояния ПОНД — гексан (а) и ПОНД — вода (б): 1 — точки помутнения, 2 — данные ИК-спектроскопии

структуры, состоящие из взаимодействующих сжатых макромолекулярных клубков. Вблизи НКТС объемные структурные образования состоят из более или менее разбухших клубков, сольватированных водой, молекулы которой ориентированы полярными группами полимера, что и приводит к уменьшению энтропии.

Эти представления подтверждаются и данными ИК-спектроскопии. Метод ИК-спектроскопии, чрезвычайно чувствительный к изменению межмолекулярных взаимодействий, особенно к водородным связям, был применен впервые для исследования фазовых равновесий [68]. Лировой были изучены системы полиоксипропилендиол (ПОПД) — *n*-гексан и ПОПД — вода. Исследования растворов ПОПД в гексане проводили на полосе валентных колебаний гидроксильных групп. Из рис. 8, *a* видно, что по мере понижения температуры интенсивность полосы поглощения связанных OH-групп закономерно возрастает, а затем остается неизменной.

Исследование растворов ПОПД в воде проводили на полосе валентных колебаний связей C—O и деформационных колебаний связей H<sub>2</sub>O. Из рис. 8, *b* и *c* видно, что с повышением температуры максимум полосы валентных колебаний связей C—O смещается в сторону больших частот, а максимум полосы деформационных колебаний воды — в сторону меньших. Изменение спектральных параметров происходит до определенных температур.

Точки перегибов на всех рисунках в точности совпадают с точками, лежащими на бинодалах исследованных систем (рис. 9). Полученные данные свидетельствуют о том, что в гексановых растворах происходит ассоциация молекул ПОПД, причем степень ассоциации возрастает с понижением температуры и приближением ее к бинодали (ВКТС). В растворах ПОПД в воде сольваты, образованные при взаимодействии ПОПД с молекулами воды, по мере повышения температуры и приближения ее к бинодали (НКТС) постепенно разрушаются, однако некоторое количество остается и вблизи температур фазового расслоения.

Таким образом, все эти исследования свидетельствуют о тесной связи термодинамической устойчивости со структурными особенностями полимерных растворов.

### Выводы

Рассмотрены основные положения термодинамической устойчивости системы полимер — растворитель и полимер — полимер, их связь со структурой этих систем и ее изменение под влиянием теплового движения при взаимодействии с растворителями разного качества.

Уральский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
18 VII 1972

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Пригожин, Р. Де Фэй, Химическая термодинамика, изд-во «Наука», Новосибирск, 1966.
2. Л. И. Алцыбеева, В. Н. Белоусов, А. Г. Морачевский, Сб. Химия и термодинамика растворов, Изд-во ЛГУ, 1964.
3. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, изд-во «Химия», 1968.
4. А. А. Тагер, А. А. Анисеева, В. М. Андреева, Т. Я. Гумарова; Л. А. Черноскутова, Высокомолек. соед., А10, 1661, 1968.
5. В. В. Серпинский, Л. В. Adamova, M. B. Цилипокина, A. A. Tager, Dokl. AN СССР (в печати).
6. А. А. Тагер, Л. В. Adamova, В. В. Серпинский, М. В. Цилипокина, Высокомолек. соед. (в печати).
7. В. Н. Кулезнев, Л. С. Крохина, Ю. Г. Оганесов, Л. М. Злацен, Коллоидн. ж., 33, 98, 1971.
8. A. Dobgy, T. Boyer-Kawenoki, J. Polymer Sci., 2, 90, 1947.
9. R. I. Kegg, R. I. Slocumble, J. Polymer Sci., 15, 183, 1955.
10. A. A. Tager, T. I. Sholoxovich, M. B. Ciliopotkina, Высокомолек. соед., A14, 1423, 1972.
11. A. A. Tager, B. A. Karгин, Коллоидн. ж., 10, 455, 1948.
12. G. Delmas, D. Patterson, Polymer, 7, 513, 1966.
13. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратации ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
14. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд-во АН СССР, 1952.
15. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.

16. Д. Х. Джейл, Полимерные монокристаллы, изд-во «Химия», 1968.
17. Ю. К. Овчинников, Г. С. Маркова, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A11**, 329, 1969.
18. А. Г. Пасынкий, Ж. физ. химии, **20**, 981, 1946; Коллоидн. ж., **8**, 53, 1946.
19. Э. В. Фрисман, А. К. Дадиванин, Г. А. Дюжев, Докл. АН СССР, **153**, 1062, 1963; E. V. Frisman, A. K. Dadivanian, J. Polymer Sci., **C16**, 1001, 1967.
20. Marinesko, Kolloid-Z., **58**, 285, 1932.
21. Т. И. Борисова, В. М. Чирков, Высокомолек. соед., **A14**, 1240, 1972.
22. G. C. Berry, Disc. Faraday Soc., **49**, 121, 1970.
23. F. Bueche, Physical Properties of Polymers, N. Y. 1962.
24. T. Fox, Unsolved Problems in Polymer Sci., Nation. Acad. of Sciences, 1962, p. 145.
25. P. R. Saunders, D. M. Stern, S. F. Kurat, C. Sakoontim, J. D. Ferry, J. Colloid. Sci., **14**, 222, 1959.
26. T. E. Newlin, S. E. Lovell, P. R. Saunders, J. D. Ferry, J. Colloid. Sci., **17**, 10, 1962.
27. N. Hirai, J. Polymer Sci., **39**, 435, 1959; **40**, 255, 1959.
28. В. А. Каргин, С. П. Панков, З. А. Роговин, Ж. физ. химии, **13**, 206, 1939.
29. P. I. Flory, Proc. Roy. Soc., **A234**, 73, 1956.
30. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **6**, 47, 1964; Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A9**, 937, 1967.
31. В. А. Каргин, С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, Докл. АН СССР, **159**, 885, 1964; В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, С. Х. Факиров, А. Л. Волынский, Докл. АН СССР, **162**, 851, 1965.
32. A. S. Lodge, Trans. Faraday Soc., **52**, 120, 1956; Kolloid-Z., **171**, 46, 1960.
33. A. A. Tager, V. M. Andreeva, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Prague, 1965, p. 125; J. Polymer Sci., **C16**, 1145, 1967.
34. M. C. A. Donkersloot, J. H. Gonda, I. I. van Aartren, W. Prins, Recueil trav. Chim., **86**, 321, 1967.
35. R. S. Stein, P. F. Erhardt, W. Chu, J. Polymer Sci., **7**, A-2, 271, 1969.
36. T. Matsuo, H. Nagaki, Macromolek. Chem., **53**, 130, 1962; **55**, 150, 1962.
37. А. З. Голик, Укр. физич. ж., **7**, 806, 1962; **10**, 444, 1965.
38. R. H. Howard, J. Macromolec. Sci., **C4**, 191, 1970.
39. А. А. Тагер, А. Смирнова, Н. Сысуева, Научн. докл. высшей школы, Химия и химич. технология, **1**, 135, 1958.
40. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, М. В. Цилипокина, Г. И. Флорова, Высокомолек. соед., **A13**, 654, 1971.
41. C. Cuniberti, U. Bianchi, Polymer, **7**, 151, 1966.
42. В. Е. Eichinger, P. I. Flory, Trans. Faraday Soc., **64**, 2035, 1968.
43. А. А. Тагер, Высокомолек. соед., **A13**, 467, 1971.
44. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, **145**, 136, 1962.
45. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Ф. А. Хасина, Высокомолек. соед., **5**, 432, 1963.
46. В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., **5**, 1404, 1963.
47. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. С. Луцкий, Г. В. Виноградов, J. Polymer Sci., **C23**, 181, 1968.
48. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, М. С. Луцкий, Н. Е. Беркович, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., **A10**, 2044, 1968.
49. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Rheol. Acta, **9**, 517, 1970.
50. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Г. О. Ботвинник, С. Б. Кенина, В. И. Новицкая, Л. К. Сидорова, Т. А. Усольцева, Высокомолек. соед., **A14**, 1381, 1972.
51. G. C. Berry, T. G. Fox, Advances Polymer Sci., **5**, 261, 1968.
52. S. Onogi, S. Kimura, T. Kato, T. Masuda, J. Polymer Sci., **C15**, 381, 1966.
53. K. S. Gandhi, M. C. Williams, J. Polymer Sci., **C35**, 211, 1971.
54. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., **A11**, 951, 1969; Л. В. Титкова, Диссертация, 1968.
55. М. В. Цилипокина, А. А. Тагер, Э. Б. Маковская, В. Партина, Высокомолек. соед., **A12**, 1082, 1970.
56. Г. Морадец, Макромолекулы в растворе, изд-во «Наука», 1967.
57. P. Kratochvíle, V. Petrus, P. Munk, K. M. Bohdanecký, International Symposium on Macromolekular Chemistry Prague, 1965, p. 6.
58. А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, В. Е. Древаль, Успехи реологии полимеров, изд-во «Химия», 1970, стр. 229.
59. А. А. Тагер, Г. О. Ботвинник, Высокомолек. соед. (в печати).
60. R. Okada, H. Tanasawa, J. Polymer Sci., **A3**, 4294, 1965.
61. А. А. Тагер, А. А. Аникеева, В. М. Андреева, С. А. Шивков, Высокомолек. соед., **B14**, 231, 1972.
62. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, К. Г. Хабарова, Высокомолек. соед., **6**, 1593, 1964.
63. А. А. Тагер, В. М. Андреева, Е. М. Евсина, Высокомолек. соед., **10**, 1901, 1964.

64. А. А. Тагер, С. А. Вшивков, В. М. Андреева, Т. В. Секачёва, Высокомолек. соед. (в печати).
  65. В. М. Андреева, А. А. Аникеева, Б. И. Лирова, А. А. Тагер, Высокомолек. соед. (в печати).
  66. А. А. Тагер, Сб. Успехи химии и технологии полимеров, изд-во «Химия», 1970.
  67. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, В. Н. Кузнецов, Т. Плюснина, В. Солдатов, Высокомолек. соед., А14, 1991, 1972.
  68. Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, Т. А. Савченко, А. А. Тагер, Высокомолек. соед., Б14, 265, 1972.
- 

## THERMAL STABILITY OF THE POLYMER-SOLVENT AND POLYMER-POLYMER SYSTEMS

*A. A. Tager*

### Summary

The basic features of the thermodynamic stability of the polymer-solvent and polymer-polymer systems are considered as well as their dependence on the structure of these systems and its change due to thermal motion during interaction with solvents of different quality.

---