

УДК 541.64:536.7:539.2

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИСТИРОЛ — БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫЙ СОПОЛИМЕР В ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

Клыкова В. Д., Чалых А. Е., Вершинин Л. В.,
Кулезнев Б. Н., Авдеев Н. Н., Матвеев В. В.,
Яновский Ю. Г.

Определены диаграммы фазового состояния смесей бутадиен-стирольного сополимера СКМС-30 с ПС различной ММ. Показана большая протяженность области метастабильного состояния в исследованных системах, часть которой, примыкающая к бинодали, представляет собой область коллоидных высокодисперсных термодинамически устойчивых эмульсий. Рассчитан параметр взаимодействия Флори — Хаггинса и установлена его концентрационная зависимость. Показано, что структура смесей полимеров в области расслаивания характеризуется наличием гомо- и гетерофазных флуктуаций, а также образованием устойчивых коллоидных эмульсий, что и обуславливает сложный характер изменения реологических и теплофизических свойств.

Комплекс свойств композиционных материалов на основе смесей полимеров обусловлен их фазовой структурой, формирование которой определяется диаграммой фазового состояния, условиями получения и степенью завершенности фазового расслаивания на стадиях получения, переработки и эксплуатации смеси. При получении смесей в виде пленок из раствора факторами, влияющими на их фазовую структуру, являются химическая природа растворителя, температура и скорость его испарения. При получении смесей в расплаве — это температура смешения, величина напряжения сдвига в смесительном оборудовании, соотношение вязкостей компонентов и другие факторы. Для прогнозирования структурно-морфологических изменений материала и, следовательно, его свойств необходимо знать диаграмму фазового состояния смеси и кинетические характеристики, определяющие процесс фазового превращения, — коэффициенты диффузии. В настоящее время практически отсутствуют работы, в которых реализовался бы такой комплексный подход к исследованию структурно-морфологических особенностей смесей полимеров с последующим установлением их связи со свойствами. Изучали либо структуру конкретного материала и его свойства, либо термодинамические параметры смеси без анализа ее морфологии, кинетической устойчивости и свойств [1], что не позволяло проследить связь термодинамических характеристик со структурой смеси и ее свойствами.

В настоящей работе предпринята попытка восполнить этот пробел и на примере системы полистирол — бутадиен-стирольный сополимер провести комплексное исследование фазового равновесия, взаимодиффузии, структуры и некоторых свойств указанной смеси в широком интервале температур и составов.

Исследованы промышленный бутадиен-метилстирольный каучук с соотношением мономеров 70 : 30 (СКМС-30) и специально синтезированный блочный ПС различной ММ. Образцы ПС обладали малой ММ, что обеспечивало достаточно высокую растворимость полимеров друг в друге и позволяло получать надежную информацию о протяженности областей взаимной растворимости и о коэффициентах диффузии, а также делало возможным наблюдать кинетику расслаивания системы при различных температурах за сравнительно небольшие промежутки времени, в течение которых не происходило химических превращений в макромолекулах полиме-

ров. Характеристики исследованных полимеров приведены ниже.

Полимер	СКМС-30	ПС-I	ПС-II	ПС-III
$M_v \cdot 10^{-3}$	270	2,4	7,7	16,2
T_c°	-55	62	67	74

Смеси в виде пленок толщиной 0,1–0,3 мм получали на целлофановых подложках из 5%-ных растворов в хлороформе. Каучук предварительно экстрагировали ацетоном, а его раствор в хлороформе фильтровали. После испарения основной части растворителя при ~20° пленки досушивали в течение 8 ч при 70° под вакуумом. Для ряда исследований получали перекисные вулканизаты смеси СКМС-30 – ПС-I. Вулканизацию проводили в присутствии 0,5% перекиси дикумила при 150° в течение 100 мин.

Для изучения фазового равновесия, взаимодиффузии и структуры смесей использовали методы оптической интерферометрии [2], спектра мутности [3] и электронной микроскопии. Методика проведения диффузионных измерений, обработка интерферограмм, построение кривых изменения концентрации компонентов по расстоянию от границы контакта не отличалась от описанных в работе [2]. Измерения проводили на бинарных системах СКМС-30 – ПС-I, СКМС-30 – ПС-II, СКМС-30 – ПС-III в интервале температур 100–200°. Время наблюдения за распределением концентрации в зоне взаимодиффузии изменялось от 5 до 45 мин. Диаграммы фазового состояния строили по концентрациям, установившимся вблизи границы фазового раздела.

Для определения концентрации, при которой наступает расслаивание системы (или ее гомогенизация), использовали метод точек помутнения пленок, полученных упариванием растворителя при соответствующей температуре. Растворителями при 100 и 150° служили соответственно толуол и α -метилнафталин. Размер и концентрацию частиц дисперсной фазы определяли методом спектра мутности. Оптическую плотность пленок измеряли на приборе ФЭН-54 в диапазоне длин волн 360–610 нм. Способ обработки спектров мутности описан в работе [3].

Электронно-микроскопические исследования проводили на трансмиссионном микроскопе ЕМ-301 при прямых увеличениях $(10\text{--}80) \cdot 10^3$. Для выявления фазовой структуры использовали метод травления в плазме высокочастотного кислородного разряда в течение 10–20 мин. Поверхность травления исследовали методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик.

Определение удельной теплоемкости перекисных вулканизатов смеси СКМС-30 – ПС-I проводили при 90°. Образец, состоящий из двух пластин размером $2 \times 40 \times 40$ мм, между которыми находился малоинерционный электронагреватель постоянной мощности, помещали в термостат. По величине мощности нагревателя и разнице температур в центре образца и на его наружной поверхности (в термостате) были рассчитаны теплофизические характеристики материала.

Определение реологических характеристик смесей СКМС-30 – ПС-I (модуля упругости G' и модуля потерь G'') проводили на виброреометре ВР-74 в диапазоне частот 0,1–10 Гц при 20–80° по методике, описанной в работе [4].

На рис. 1 представлены диаграммы фазового состояния смесей бутадиен-стирольного сополимера с ПС различной ММ. Видно, что взаимная растворимость компонентов возрастает по мере увеличения температуры. Следовательно, изученные смеси можно отнести к системам с верхней критической температурой растворения (ВКТР). С ростом ММ полистирола взаимная растворимость φ_b компонентов уменьшается, что качественно согласуется с выводами теории Флори – Скотта [5, с. 12], а количественно удовлетворительно описывается уравнением $\varphi_b = K + (A/M)$ [6], где K и A – постоянные. Следовательно, в координатах $(1/M) - \bar{\varphi}$ данные рис. 1 для определенной температуры имеют вид двух прямых пересекающихся линий, представляющих собой предел растворимости первого компонента во втором и наоборот. Точка пересечения этих прямых определяет в данном случае наибольшую ММ полистирола M_{kp} , при которой система ПС – бутадиен-стирольный сополимер совместима во всей области составов при определенной температуре. Так, при 150° $M_{kp} = 600$, а при 200° $M_{kp} = 900$.

Для системы СКМС-30 – ПС-I положение бинодали при 100 и 150° было также определено методом точек помутнения пленок смесей, полученных упариванием растворителя при этих температурах. Установлено, что растворимость ПС-I в СКМС-30 при указанных температурах соответственно составляет 7,5 и 15%. Это хорошо согласуется с данными, полученными методом оптической интерферометрии (8% при 100° и 16% при 150°). Следовательно, можно сделать вывод о том, что применяемые для определения предела растворимости методы достаточно точны и полученные из растворов пленки термодинамически равновесны. Раствори-

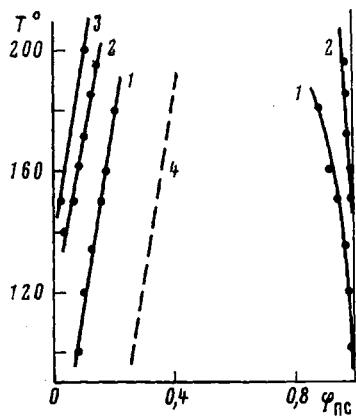


Рис. 1

Рис. 1. Диаграммы фазового состояния систем: 1 – СКМС-30 – ПС-І, 2 – СКМС-30 – ПС-ІІ, 3 – СКМС-30 – ПС-ІІІ, 4 – часть левой ветви спинодали смеси СКМС-30 – ПС-І

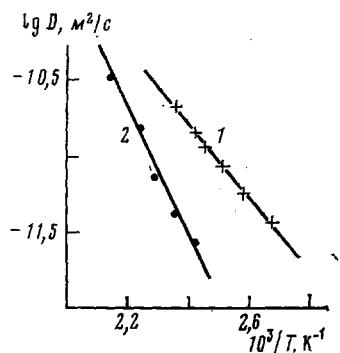


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии ПС-І (1) и ПС-ІІ (2) от температуры

мость ПС-І в бутадиен-стирольном сополимере при 20°, определенная методом точек помутнения, составляет 3%.

Зависимость коэффициентов диффузии ПС-І и ПС-ІІ в СКМС-30 от обратной температуры представлена на рис. 2. Можно видеть, что абсолютные значения коэффициентов диффузии при $T > T_c$ достаточно велики и изменяются в интервале $10^{-10} - 10^{-12}$ м²/с, что обеспечивало достаточно быстрое установление фазового равновесия в этой области температур. Зависимости, представленные на рис. 2, прямолинейны, что позволяет путем экстраполяции получить приближенные значения коэффициентов диффузии ПС при температуре их стеклования. Они составляют для ПС-І $8 \cdot 10^{-13}$ и для ПС-ІІ 10^{-14} м²/с. Для комнатной температуры эти значения соответственно составляют $8 \cdot 10^{-14}$ и $2 \cdot 10^{-16}$ м²/с. Как видим, увеличение ММ низкомолекулярного ПС с $2,4 \cdot 10^3$ до $7,7 \cdot 10^3$ приводит к уменьшению коэффициента диффузии при T_c на ~2 порядка, а при комнатной температуре – на 3 порядка. Таким образом, равновесность смесей ПС-І с бутадиен-стирольным сополимером, полученных из раствора в общем растворителе, обусловлена как выбранным способом получения, так и относительно высоким коэффициентом диффузии ПС-І в СКМС-30 при комнатной температуре.

Энергия активации процесса диффузии ПС-І и ПС-ІІ, рассчитанная по уравнению Аррениуса, составляет соответственно 40 и 60 кДж/моль. Эти значения близки к величине энергии активации вязкого течения ПС [7], что указывает на сегментальную форму движения макромолекул полимера.

В общем случае для условий фазового равновесия должно наблюдаться равенство химических потенциалов компонентов в существующих фазах: $\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1''$ и $\Delta\mu_2' = \Delta\mu_2''$. Если воспользоваться теорией Флори – Скотта в предположении наличия концентрационной зависимости параметра взаимодействия χ , то уравнения бинодали будут иметь вид

$$\begin{aligned} \ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \varphi_2' + x_1 \chi_0 (\varphi_2')^2 + x_1 \chi_1 (\varphi_2')^3 + x_1 \chi_2 (\varphi_2')^4 + \dots &= \ln \varphi_1'' + \\ + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \varphi_2'' + x_1 \chi_0 (\varphi_2'')^2 + x_1 \chi_1 (\varphi_2'')^3 + x_1 \chi_2 (\varphi_2'')^4 + \dots & \quad (1) \\ \ln \varphi_2' + \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) \varphi_1' + x_2 \chi_0 (\varphi_1')^2 + x_2 \chi_1 (\varphi_1')^3 + x_2 \chi_2 (\varphi_1')^4 + \dots &= \end{aligned}$$

$$= \ln \varphi_2'' + \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) \varphi_1'' + x_2 \chi_0 (\varphi_1'')^2 + x_2 \chi_1 (\varphi_1'')^3 + x_2 \chi_2 (\varphi_1'')^4 \dots \quad (2)$$

Обозначив

$$\chi' = \chi_0 + \chi_1 \varphi_2' + \chi_2 (\varphi_2')^2 + \dots \quad (3)$$

$$\chi'' = \chi_0 + \chi_1 \varphi_2'' + \chi_2 (\varphi_2'')^2 + \dots \quad (4)$$

и учитывая, что величина параметра взаимодействия не зависит от того, в виде функции содержания какого компонента он представлен, можно записать уравнения бинодали в следующей форме:

$$\ln \varphi_1' + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \varphi_2' + x_1 \chi' (\varphi_2')^2 = \ln \varphi_1'' + \left(1 - \frac{x_1}{x_2}\right) \varphi_2'' + x_1 \chi'' (\varphi_2'')^2 \quad (5)$$

$$\ln \varphi_2' + \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) \varphi_1' + x_2 \chi' (\varphi_1')^2 = \ln \varphi_2'' + \left(1 - \frac{x_2}{x_1}\right) \varphi_1'' + x_2 \chi'' (\varphi_1'')^2, \quad (6)$$

где φ_1' и φ_2'' — объемные доли первого компонента в первой и второй фазах; φ_2' и φ_2'' — объемные доли второго компонента; x_1 и x_2 — степени полимеризации компонентов смеси; χ' и χ'' — величина параметра взаимодействия для составов, соответствующих первой и второй фазам.

Согласно последним уравнениям, если χ не зависит от соотношения компонентов, то должно соблюдаться равенство $\chi' = \chi''$. Однако расчет χ' и χ'' на основе экспериментально определенной диаграммы фазового состояния по системе уравнений (5) и (6) показывает, что значения параметров взаимодействия для сосуществующих фаз не совпадают. Температурные зависимости χ' и χ'' в координатах $\chi - 1/T$ представлены на рис. 3, где видно, что $\chi' = \chi''$ только в точке, соответствующей ВКТР (247°). Затем, что найденное при экстраполяции прямых $\chi'(1/T)$ и $\chi''(1/T)$ критическое значение χ_{kp} близко рассчитанному по уравнению $\chi_{kp} = -0,5((1/x_1)^{1/2} + (1/x_2)^{1/2})$. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о наличии концентрационной зависимости параметра взаимодействия в исследуемой нами системе, что, естественно, должно быть учтено при расчете ее термодинамических параметров.

Размеры области метастабильных состояний определяли расчетным путем. Известное уравнение спинодали из теории Флори — Скотта [5, с. 9] можно переписать в следующей форме:

$$2x_1 x_2 \chi \varphi_1^2 + (x_1 - x_2 - 2x_1 x_2 \chi) \varphi_1 + x_2 = 0 \quad (7)$$

Используя значения χ' в интервале температур $100-180^\circ$, можно получить корни этого уравнения (значения φ_{pc} на спинодали). Рассчитанная

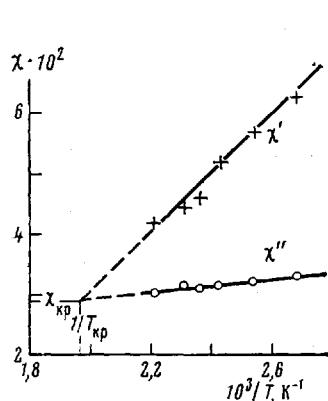


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметров взаимодействия χ' и χ'' от обратной температуры для смеси СКМС-30—ПС-1

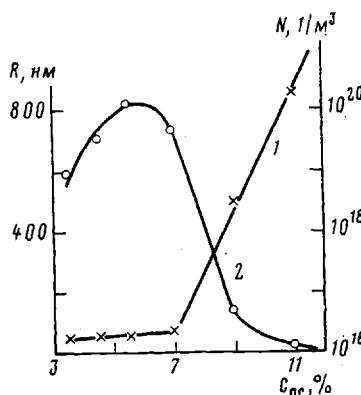


Рис. 4

Рис. 4. Размер (1) и концентрация частиц (2) дисперсной фазы ПС-1 в переходной области

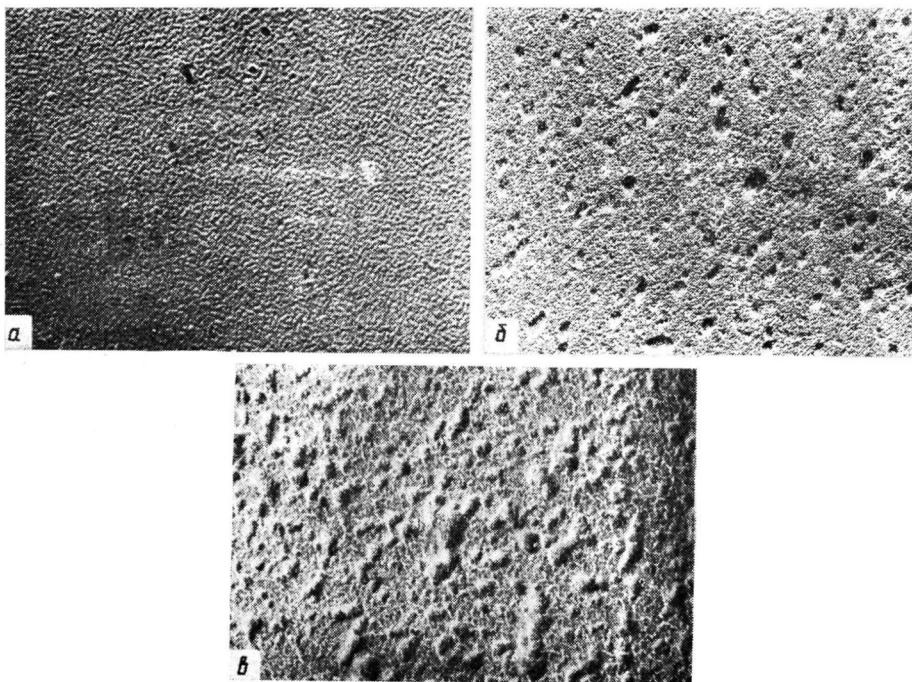


Рис. 5. Микрофотографии структуры бутадиен-стирольного сополимера (а) и его смесей с ПС-І (б, в). $C_{\text{ПС}}=7\%$ (б) и 11% (в). $\times 8 \cdot 10^4$

таким образом часть левой ветви спинодали системы СКМС-30 – ПС-І представлена на рис. 1 (кривая 4). Необходимо отметить большую протяженность области метастабильных состояний между бинодалью и спинодалью, которая достигает величины $\Delta\varphi=0,2$.

Фазовую структуру смесей СКМС-30 – ПС-І в области расслаивания определяли методом спектра мутности для пленок, полученных упариванием общего растворителя (хлороформа) при комнатной температуре. На рис. 4 представлена зависимость радиуса частиц дисперсной фазы ПС и их концентрации от содержания последнего в смеси. Характерной особенностью зависимости является наличие протяженной области за бинодалью ($C_{\text{ПС-І}}=3\text{--}7\%$), в которой радиус частиц дисперсной фазы ПС мало изменяется и составляет величину ~ 60 нм. При этом число частиц в 1 м^3 с увеличением содержания ПС возрастает и достигает величины 10^{20} . При дальнейшем росте концентрации ПС размер частиц дисперсной фазы быстро растет вследствие коалесценции, а их количество уменьшается на несколько порядков.

Типичный вид фазовой структуры смесей СКМС-30 с ПС-І показан на микрофотографиях (рис. 5), полученных с помощью трансмиссионного микроскопа при прямом увеличении $8 \cdot 10^4$. Можно видеть, что для однодоменного состояния системы (рис. 5, а) надмолекулярная организация характеризуется типичной доменной структурой. Введение молекул ПС в каучук мало влияет на размеры и форму доменов. При переходе через бинодаль (рис. 5, б) появляются частицы дисперсной фазы ПС, размер и количество которых совпадает с данными метода спектра мутности. При дальнейшем увеличении содержания ПС (рис. 5, в) размеры частиц возрастают и наблюдается их коалесценция.

Очень важно, что фазовая структура смесей СКМС-30 – ПС-І при содержании ПС 3–7% не изменяется во времени (наблюдение проводили в течение 7 месяцев), тогда как при $C_{\text{ПС}} \geq 9\%$ размер частиц дисперсной фазы во времени растет, а их количество уменьшается. Существование области высокодисперсных устойчивых эмульсий в полимерных системах было экспериментально установлено в работе [8]. Показано [9, 10], что если межфазное натяжение меньше $10^{-4}\text{--}10^{-5}$ Н/м, то уменьшение сво-

бодной энергии системы за счет увеличения энтропии при образовании высокодисперсной эмульсии превосходит по абсолютной величине увеличение свободной энергии системы при образовании поверхности раздела фаз. Свободная энергия смеси изменяется при этом с увеличением размера частиц по кривой с минимумом, что и обуславливает термодинамическую устойчивость эмульсии. Поверхностное натяжение на границе раздела полимер – полимер составляет величину $\sim 10^{-3}$ Н/м [11]. Кроме того, в момент расслаивания величина поверхностного натяжения понижается на 2–3 порядка вследствие «размывания» границы раздела фаз [12, 13], что и обуславливает резкое уменьшение прироста свободной энергии при образовании поверхности раздела вблизи бинодали.

Мы специально не исследовали состав фаз, образующихся при расслаивании. Следует отметить, что составы дисперсионной среды и дисперсной фазы в этот момент не равны объемным соотношениям компонентов, определяемым по положению бинодали. Действительно, если растворимость ПС-І в СКМС-30 при 20° составляет 3%, а растворимость СКМС-30 в ПС-І меньше 0,1%, то при $C_{\text{ПС}}=7\%$ суммарный объем частиц ПС должен составлять $\sim 4\%$ от объема смеси. Фактический же объем дисперсной фазы в этот момент, по данным рис. 4 и 5, б, $\sim 8\%$. Таким образом, большую долю образующихся частиц составляет межфазный слой, включающий сегменты макромолекул обоих компонентов, а граница раздела фаз размыта.

Согласно теории «гетерофазных флуктуаций и предпереходных явлений», разработанной Френкелем [14], вблизи бинодали должно быть особенно резко выражено образование «гетерофазных» флуктуаций, т. е. таких флуктуаций, которые выходят за пределы, совместимые с исходным состоянием системы, и являются зародышами новой фазы. В области устойчивого однофазного состояния эти зародыши достигают незначительных размеров и распадаются. В метастабильной области у зародышей новой фазы после достижения ими некоторого критического размера, соответствующего максимальному значению потенциала, появляется тенденция к неограниченному росту. В области абсолютно неустойчивого состояния (за спинодалью) наблюдается рост всех образовавшихся зародышей. Показано также, что наличие гетерофазных флуктуаций в переходной области должно вызывать аномальное увеличение теплоемкости и коэффициента термического расширения.

В работах Семенченко [15] показано аномальное уменьшение коэффициентов устойчивости системы в переходной области (термического $(\partial T/\partial S)_p=T/C_p$ и механического $(\partial P/\partial V)_T$). Величины коэффициентов устойчивости обратно пропорциональны размеру флуктуаций, поэтому прохождению коэффициентов устойчивости через минимум соответствует максимальное развитие гетерофазных флуктуаций. Падение коэффициентов устойчивости должно проявляться в уменьшении величины T/C_p (или в увеличении самой теплоемкости), в уменьшении обратного значения диэлектрической проницаемости и модуля упругости. Кроме того, коэффициентам устойчивости в первом приближении пропорциональны такие кинетические параметры, как температуропроводность, скорость распространения упругих волн, текучесть (величина обратная вязкости). Следовательно, в переходной области эти величины должны иметь минимальные значения.

Аномальное изменение ряда свойств в области расслаивания в системах полимер – растворитель показано в работах Тагер с сотр. [16], а в системах полимер – полимер – растворитель и полимер – полимер – в работах Кулезнева с сотр. [5]. В настоящей работе для смеси бутадиен-стирольный сополимер – низкомолекулярный ПС ($M_v=2,4 \cdot 10^3$) в переходной области определяли удельную теплоемкость и реологические свойства.

Образцы смеси для измерения C_p получали перекисной вулканизацией при 150° . На зависимости C_p от содержания ПС-І наблюдается возрастание удельной теплоемкости на $\sim 15\%$ при $C_{\text{ПС}}=17\%$. Предел растворимости ПС-І в СКМС-30 при 150° составляет (рис. 1) 16,5%, т. е. в пределах точности эксперимента можно говорить об аномальном увеличении удельной теплоемкости в системе, состав которой соответствует бинодали. Так как

возрастание C_p обусловлено наличием гетерофазных флуктуаций в смеси, то наиболее интенсивно флуктуации проявляются вблизи бинодали.

На рис. 6 показано изменение комплексной вязкости $\eta^* = [(G')^2 + (G'')^2]^{1/2} \cdot \omega^{-1}$ смеси СКМС-30 – ПС-І, полученной из раствора в хлороформе при комнатной температуре. Из рис. 6 видно, что при содержании ПС 3%, соответствующем пределу растворимости, вязкость возрастает на 20% по сравнению с вязкостью СКМС-30. При дальнейшем увеличении концентрации ПС до 5% вязкость падает, а затем снова возрастает вследствие большей вязкости ПС при температурах измерения. С ростом тем-

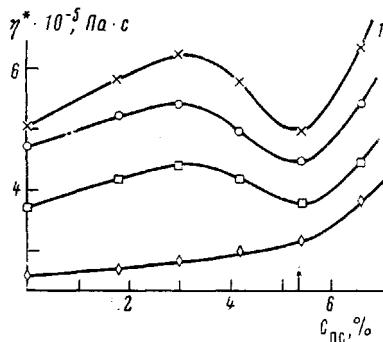


Рис. 6. Зависимость вязкости системы СКМС-30 – ПС-І от содержания ПС при частоте 0,1 Гц при 20 (1), 40 (2), 60 (3) и 80° (4). Стрелкой показана концентрация ПС, при которой наблюдается максимум числа частиц в единице объема (рис. 4, кривая 2)

пературы аномальное изменение вязкости уменьшается и при 80° полностью вырождается, что, очевидно, связано с увеличением растворимости ПС при нагревании. При увеличении частоты механического воздействия с 0,1 до 1 Гц отклонения в изменении вязкоупругих характеристик G' , G'' и η^* от монотонного значительно уменьшаются, а при $f=10$ Гц экстремумы на их зависимостях от содержания ПС-І в смеси отсутствуют. Таким образом, влияние возрастания частоты механического воздействия на смесь полимеров в области расслаивания аналогично повышению температуры. Можно предположить, что с ростом частоты воздействия имеется тенденция разрушения высокодисперсных коллоидных эмульсий.

Сравнивая рис. 4 и рис. 6, можно сделать вывод о том, что максимум вязкости (как и максимум теплоемкости) наблюдается в области составов, соответствующих бинодали, а минимум — в области устойчивых высокодисперсных коллоидных эмульсий, характеризующихся малым размером частиц дисперской фазы при их максимальной концентрации. Поверхность раздела фаз в такой эмульсии, рассчитанная по данным рис. 5, составляет $6 \cdot 10^6 \text{ м}^2$ в 1 м^3 смеси. Вследствие размытости границы раздела фаз область контакта разнородных макромолекул должна быть во много раз больше, чем это определяется величиной поверхности. Пониженное взаимодействие разнородных макромолекул обусловливает пониженную плотность энергии когезии смеси в целом [17] и повышенную долю свободного объема в межфазном слое [18], что и вызывает снижение вязкости системы.

Таким образом, структура смесей полимеров в области перехода от однофазного состояния в двухфазное характеризуется как наличием гетерофазных флуктуаций, так и образованием высокодисперсных устойчивых коллоидных эмульсий, что и обуславливает сложный характер изменения ряда физических свойств смесей полимеров в области расслаивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вишков С. А., Камолова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2780.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 201.
3. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 177 с.
4. Яновский Ю. Г., Дзюра Е. А. Завод. лаб., 1969, т. 35, № 11, с. 1485.
5. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 282.
6. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 169.
7. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 133.

8. Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б., Клыкова В. Д. Коллоид. журн., 1972, т. 34, № 2, с. 231.
9. Volmer M. Z. Phys. Chem., 1957, B. 206, N 3/4, S. 181; 1957, B. 207, № 5/6, S. 307.
10. Русанов А. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Коллоид. ж., 1968, т. 30, № 4, с. 573.
11. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А. Коллоид. журн., 1969, т. 31, № 6, с. 853.
12. Joanny J. F., Leibi L. J. phys., 1978, v. 39, № 5, p. 951.
13. Явления ликвации в стеклах/Под ред. Шульца М. М. Л.: Наука, 1974, с. 38.
14. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975, с. 425.
15. Семенченко В. К. Коллоид. журн., 1962, т. 24, № 3, с. 323; № 5, с. 611.
16. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хабарова К. Г. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 9, с. 1593.
17. Кулезнев В. Н., Шварц А. Г., Клыкова В. Д., Догадкин Б. А. Коллоид. журн., 1965, т. 27, № 2, с. 211.
18. Липатов Ю. С., Виленский В. А. Высокомолек. соед. А., 1975, т. 17, № 9, с. 2069.

Московский институт тонкой химической
технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
8.VIII.1983

Институт физической химии
АН СССР

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

**PHASE EQUILIBRIUM, STRUCTURE AND PROPERTIES
OF POLYSTYRENE — BUTADIENE-STYRENE COPOLYMER SYSTEM
IN THE PLY SEPARATION REGION**

[Klykova V. D., Chalykin A. Ye., Vershinina L. V., Kyleznev V. N.,
Avdeev N. N., Matveev V. V., Yanovskii Yu. G.

S u m m a r y

The phase diagrams of mixtures of butadiene-styrene copolymer SKMS-30 with PS of various MM have been determined. The large extent of the region of metastable state in systems under study was shown, the part of this region close to binodal is a region of colloid high-dispersed thermodynamically stable emulsions. The Flory-Huggins interaction parameter was calculated and its concentrational dependence was determined. The structure of polymers mixtures in the region of ply separation is characterized by homo- and heterophase fluctuations and by formation of stable colloid emulsions. These features result in the complicated character of the change of rheological and thermo-physical properties.