ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXVII 1985 № 5

УДК 541.64:536.7

СПИНОДАЛЬ В СИСТЕМЕ ПОЛИМЕР — ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

Будтов В. П.

На основе оценки величины параметров исключенного объема получены аналитические соотношения для спинодалей в указанных системах. Проведен анализ зависимости спинодальных кривых от состава, ММ компонент, качества растворителя.

Ограниченное количество типов промышленно важных полимеров и возрастающие требования к полимерным материалам приводят к тому, что в практике в широком масштабе используют композиции на основе полимеров. О сложности возникающих физико-химических, структурных и других проблем свидетельствует то, что только недавно появились надлежащие обобщения некоторых вопросов по смесям полимеров [1, 2]. Существенной задачей в этой области физикохимии полимеров является предсказание и расчет термодинамических свойств и фазовых диаграмм композиционных систем. Анализ основных экспериментальных данных приведен в работе [3]. Расчет фазовых диаграмм и построение обобщенных закономерностей в трехкомпонентных системах в литературе фактически не отражены из-за сложности явлений, больших математических трудностей и громоздкости аналитических соотношений. В недавно появившейся работе [4] полученные соотношения для спинодали фактически не позволяют оценить и предсказать возможное изменение свойств при вариации параметров системы.

Предсказание термодинамических свойств растворов полимеров и их смесей обычно основаны на простейшей термодинамике Флори — Хаггинса [5, 6]. Однако даже в таком случае при решении задач требуется применение вычислительной техники [5, 7]. В то же время получение аналитических закономерностей значительно расширяет предсказательную силу теории, позволяет правильно анализировать и обобщать экспериментальные данные. Ранее [8] было показано, что, используя введение малого параметра ε [1], удалось для бинарной системы полимер — растворитель получить удобные аналитические соотношения для спинодали и бинодали, выявить влияние ММ, температуры, предложить методику построения обобщенной фазовой диаграммы.

В этой работе с использованием разложения по параметру ε получено выражение для спинодальной кривой в трехкомпонентной системе, выявлены зависимости границ спинодальной области φ_c от состава смеси, ММ компонент, параметров термодинамических взаимодействий. Однако применение такого подхода возможно только при соответствующей оценке величины ε для каждого компонента в системе. В связи с этим был рассмотрен также простейший вариант статистической термодинамики Пригожина — Паттерсона — Флори [10, 11] и оценены возможные величины параметров χ_{ik} ($\varepsilon_{ik}=2\chi_{ik}-1$).

Несомненно, расчет спинодали — это не полный расчет фазовой диаграммы системы. Однако мы надеемся, что полученные соотношения для спинодали будут коррелировать с бинодалью. Кроме того, из-за кинети-

[1] Параметр ε — приведенный параметр исключенного объема, константа «связи» [9].

ческих ограничений полимерные системы сравнительно легко попадают в спинодальную область [12], и знание спинодали важно при предсказании свойств композиционных материалов (таких, как ударопрочные ПС-пластики [13, 14]).

1. Прежде всего на примере бинарной системы введем основные параметры данной модели. Для раствора полимера имеем следующее выражение для изменения химического потенциала $\Delta\mu_1$ растворителя при растворении

$$\frac{\Delta\mu_1}{kT}=\ln(1-\varphi)+\left(1-\frac{1}{m}\right)\varphi+\chi_1\varphi^2, \tag{1}$$

где φ — объемная концентрация полимера; m — отношение мольных объемов полимера и растворителя; χ_1 — некоторая эффективная величина, характеризующая энергетические, а также некомбинаторные энтропийные слагаемые свободной энергии [2].

Параметр ε, характеризующий приведенный исключенный объем сегмента, составляет

$$\varepsilon=2\chi_1-1 \tag{2}$$

и может быть больше нуля (для нерастворителя, плохого и θ-растворителя при конечной массе) и меньше нуля (для хорошего растворителя). Для атермического растворителя $\varepsilon=-1$.

Для критической точки (или вершины спинодали для полидисперсного образца) $\varepsilon_к$ и критическая концентрация $\varphi_к$ составляют

$$\varepsilon_к=\frac{2\sqrt{m}+1}{m}\approx\frac{2}{\sqrt{m}},\qquad \varphi_к=\frac{1}{\sqrt{m}+1}\approx\frac{1}{\sqrt{m}} \tag{3}$$

Вблизи от критической точки

$$\varepsilon=\varepsilon_к(1+\delta),\qquad \delta=\frac{2\chi_н}{T_к\varepsilon_к}\left(1-\frac{T}{T_к}\right), \tag{4}$$

где $\chi_н$, χ_s — энтальпийная и энтропийная части [3] $\chi_1=\chi_s+\frac{\chi_н}{T}$; $T_к$ — критическая температура, а кривая спинодали φ_c описывается (φ_c' — левая ветвь, φ_c'' — правая ветвь)

$$\varphi_c'=\varphi_к e^{-\sqrt{2\delta}},\qquad \varphi_c''=\varphi_к e^{\sqrt{2\delta}}\qquad 0<\delta<1 \tag{5а}$$

$$\varphi_c'=\frac{\varepsilon_к}{4(1+\delta)},\qquad \varphi_c''=\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}\qquad \delta>1 \tag{5б}$$

Величина параметра $\delta<0$ характеризует область однофазной системы. Соотношения для бинодали приведены в работе [8]. Необходимо отметить, что полученные соотношения применимы не только для растворов полимеров, но и для смесей полимеров, т. е. для них можно использовать соотношение (2)—(5), где m — отношение мольных объемов компонент, а вместо χ_1 необходимо подставить величину $m\chi_1$.

Химический потенциал растворителя, выраженный с использованием параметра ε и сохранением членов порядка ε ($\varphi\sim\varepsilon$), равен

$$\frac{\Delta\mu_1}{kT}=-\frac{\varphi}{m}+\frac{\varepsilon}{2}\varphi^2-\frac{\varphi^3}{3} \tag{6}$$

и, как видно, соотношение (6) для $\Delta\mu_1$ значительно проще по сравнению с формулой (1).

Для многокомпонентной системы полимер — растворитель изменение

---

[2] Хорошо известно, что величина χ_1 зависит от концентрации, ММ и T. Влияние концентрационной зависимости χ_1 на форму и положение бинодали и спинодали рассмотрено в работе [8]. Учет зависимости $\chi_1(\varphi)$ только количественно сказывается на полученных закономерностях.

[3] Если задана иная зависимость χ_1 от T, то выражение для δ тоже будет иметь другой вид.

свободной энергии смешения Гиббса дается

$$\frac{\Delta G}{kT}=\left\{\sum_i \frac{\varphi_i}{m_i}\ln\varphi_i+\sum_{i,k}\varphi_i\varphi_k\chi_{ik}\right\}\sum n_i m_i, \tag{7}$$

где φ_i, m_i, n_i — объемные доли, массы, число молей i-го компонента; χ_{ik} — параметр взаимодействия. Далее мы считаем, что ММ растворителя $m_1=1$. Химический потенциал растворителя (φ_1 — объемная доля растворителя) составляет

$$\frac{\Delta\mu_1}{kT}=1-\varphi_1+\ln\varphi_1-\frac{\varphi}{m_n}+\varphi^2\langle\chi_1\rangle, \tag{8}$$

где m_n — среднечисленная ММ; $\varphi=1-\varphi_1$, а параметр $\langle\chi_1\rangle$ выражается через χ_{ik} (суммирование ведется по всем полимерным компонентам)

$$\langle\chi_1\rangle=\sum_j \chi_{1j}x_j-\sum_{j,k}x_k x_j\chi_{jk}, \tag{9}$$

где x_j — весовая доля j-го полимера в смеси. Соотношение (9) показывает, что так называемый параметр взаимодействия растворителя с полимером $\langle\chi_1\rangle$ зависит не только от взаимодействия растворителя с полимерными компонентами смеси χ_{1j}, но и от взаимодействия полимерных составляющих между собой χ_{jk}, причем для смеси двух монодисперсных полимеров χ_{jk} преобразуется в $\chi_{2,3}$.

Оценим величины χ_{1j} и χ_{jk}. Современная статистическая термодинамика растворов цепных молекул [10, 11] дает возможность рассчитать величину χ_{1j}. Соответствующие выражения приведены во многих работах, поэтому здесь не даем полного и сложного для анализа соотношения для χ_{1j}. Известно, что оно достаточно хорошо описывает экспериментальные закономерности. В то же время для выяснения более четкой функциональной зависимости χ_1 от концентрации и ММ полное соотношение для χ_1 можно преобразовать к виду

$$\chi_1=\frac{V_1}{\tilde{v}}\frac{\varkappa}{RT}+A_0+(A_1-A_0)\varphi, \tag{10}$$

где первое слагаемое характеризует энергетическую составляющую, а второе и третье — энтропийную, связанную со свободным объемом. Параметры A_0 и A_1 даются соотношениями

$$A_0=\frac{p_1^*V_1^*}{3RT\tilde{v}_1^3}\frac{1}{\tilde{v}_1^{1/3}-1}(V_2^*-V_1^*)^2 \tag{11}$$

$$A_1=\frac{p_1^*V_1^*}{RT}\left\{\frac{1}{\tilde{v}_1}-\frac{1}{\tilde{v}_2}+3\tilde{T}_1\ln\frac{\tilde{v}_1^{1/3}-1}{\tilde{v}^{1/3}-1}\right\} \tag{12}$$

Здесь V_1^*, V_2^* — собственные объемы растворителя и элементарного звена полимерной цепи; $\tilde{v}_i=v/V_i^*$, где v — объем; p_1^*, T_1^* — характеристические давление и температура растворителя.

Как видно из приведенных соотношений (11), (12), величины A_0 и A_1 не зависят от концентрации в отличие от слагаемых в выражении Флори. Сопоставление соотношений (10)—(12) с термодинамическими данными в широком интервале концентрации (например, с данными работы [15]) показывает достаточно хорошее соответствие. При этом величина A_0 лежит в пределах 0—0,4, а A_1 — 0,4—0,5.

Поскольку V_2^*, а следовательно, и $\tilde{v}_2$ зависят от M: $V_2^*=V_{20}^*+(a'/M)$ (V_{20}^* — для однородной цепи, a — постоянная порядка единицы), то и A_0 должно подчиняться соотношению $A_0=A_{00}+(a''/m)$, где A_{00} относится к однородной цепи, a'' — константа порядка единицы. Аналогичное соотношение можно получить и для A_1. Таким образом, окончательно для $\langle\chi_1\rangle$ имеем

$$\chi_1=\chi_{10}+\frac{b'}{m_n}, \tag{13}$$

где χ_{10} — для однородной цепи, b' — константа порядка единицы. При этом появление второго слагаемого связано с наличием концевых групп иной природы, чем мономерное звено.

Рассмотрим теперь χ_{ik}, т. е. параметр, характерный для взаимодействия полимерных компонент. Если мы рассматриваем смесь полимергомологов, то фактически необходимо учесть только слагаемые, характеризующие различие в свободных объемах. Тогда получаем[4] $\chi_{ik}\sim b''/m$. Окончательно для $\langle\chi_1\rangle$ получаем (раствор полидисперсного полимера)

$$\langle\chi_1\rangle=\chi_{10}+\frac{b'}{m_n}=0{,}5+\frac{1+\delta}{\sqrt{m_w}}+\frac{b'}{m_n}, \tag{14}$$

где b' — константа порядка единицы (второе слагаемое с m_w будет получено ниже); m_n, m_w — величины, пропорциональные среднечисленной и средневесовой ММ. Таким образом, видно, что зависимость $\langle\chi_1\rangle$ от ММ для раствора полидисперсного полимера достаточно сложная (особенно учитывая, что δ отрицательна для хороших растворителей). Для смесей разнородных полимеров χ_{ik} может принимать любое значение за счет вклада энергетической составляющей, однако энтропийная компонента равна b'/m.

Используя данную выше оценку $\langle\chi_1\rangle$, можно получить упрощенное соотношение для $\Delta\mu_1$, аналогичное выражению (6)

$$\frac{\Delta\mu_1}{kT}=-\frac{\varphi}{m_n}+\frac{1+\delta}{\sqrt{m_w}}\varphi^2-\frac{\varphi^3}{3} \tag{15}$$

Таким же образом можно получить и соотношения для химических потенциалов полимерных компонент в растворе.

2. Хорошо известно, что расслоение системы в спинодальной области приводит к образованию специфических структур, размер которых определяется удалением точки фазового пространства от спинодальной кривой. В связи с этим расчет спинодали в трехкомпонентной системе имеет важное значение.

Для трехкомпонентной системы спинодаль описывается соотношением [18]

$$\sum_i m_i\varphi_{ic}-2\sum_{i,j} m_i m_j\chi_{ij}\varphi_{ic}\varphi_{jc}+m_1m_2m_3\varphi_{1c}\varphi_{2c}\varphi_{3c}\cdot$$

$$\cdot[\chi_{23}(2\chi_{12}+2\chi_{13}-\chi_{23})-(\chi_{12}-\chi_{13})^2]=0 \tag{16}$$

Для растворов полидисперсного полимера, пренебрегая величинами χ_{23} и считая $\chi_{1j}=\chi_{1i}$, получаем известное соотношение для спинодали φ_c [6]

$$1-\varphi_c+m_w\varphi_c-2\varphi_c(1-\varphi_c)\chi_1=0 \tag{17}$$

и отсюда $\varepsilon_к\approx 2/\sqrt{m_w}$ (формулы (3) и 14)).

Для трехкомпонентной системы уравнение спинодали имеет вид

$$1-\langle\varepsilon\rangle m_w\varphi_c+m_w\varphi_c^2-\varphi_c^2(1-\varphi_c)B=0, \tag{18}$$

где $\langle\varepsilon\rangle m_w=x_3\varepsilon_3m_3+x_2\varepsilon_2m_2$, $x_3=1-x_2$, x_2, x_3 (состав смеси) полимеров 2 и 3: $\varphi_2=x_2\varphi$; $\varphi_3=x_3\varphi$. Величина B равна $m_2m_3x_2x_3\cdot[\Delta\chi^2+\chi_{23}(\chi_{23}-2\chi_{12}-2\chi_{13})+$ $+2\chi_{23}\varphi_1^{-1}]$. Здесь $\Delta\chi=\chi_{12}-\chi_{13}$. Одна из групп слагаемых в B значительно меньше других при $\varphi_1>0$. В связи с этим для величины B окончательно имеем

$$B=m_2m_3x_2(1-x_2)[\chi_{23}^2+\Delta\chi^2]=m_2m_3x_2x_3E, \tag{19}$$

где $E=\Delta\chi^2+\chi_{23}^2$.

Если нет особых энергетических взаимодействий, приводящих к изменению энтальпии смешения, то $\chi_{23}^2<\Delta\chi^2$. Таким образом, видно, что эффект $\Delta\chi$ будет превалирующим при определении фазовой диаграммы раствора смесей полимеров. Этот вывод совпадает с результатами работ [19, 20].

Точное решение уравнения (18) не удается получить в аналитиче-

[4] По данным А. Е. Чалых и И. Н. Сапожниковой $\chi_{23}\sim 10^{-3}$ при $m\sim 10^3$ [16, 17].

ском виде, хотя решение не вызывает затруднений при использовании ЭВМ. Тем не менее можно получить приближенные решения, достаточно хорошо описывающие точное решение уравнения (18).

2.1. Рассмотрим случай $m_w > B$. Спинодальное разделение в растворе смеси полимеров в этом случае будет наблюдаться только тогда, когда при заданной температуре T (или ε_T) в растворе одного из полимеров (или каждого) может наблюдаться спинодальное разделение, т. е. $\varepsilon_T \geqslant \varepsilon_2$ или ε_3. Фазовая диаграмма будет подобна фазовой диаграмме раствора

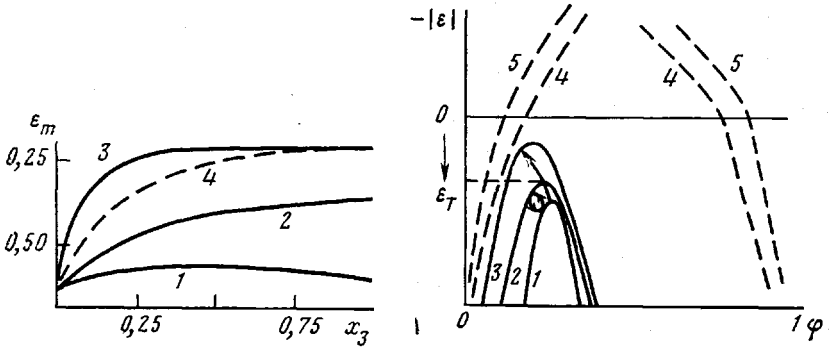

Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость ε_m от x_2 для $m_2=10$; $m_3=10$ (*1*), 20 (*2*) и 100 (*3*, *4*) при $E=0{,}1$ (*1–3*) и $E=0$ (*4*)

Рис. 2. Спинодальные кривые (схема фазовых диаграмм) для рассмотренных случаев: $B<m_w$ (*1–3*) и $B>m_w$ (*4*, *5*). Стрелками показано увеличение x_3: *1→2→1* – близкие ММ, *1→3*, *4→5* – $m_3>m_2$

одного из полимеров (бинарная система) и φ_c мало ($m \gg 1$). Зависимость $\varphi_c(T)$ будет описываться соотношениями (3)–(5). Положение максимума спинодали (ε_m, φ_m) дается выражениями

$$\varepsilon_m = \frac{2}{\sqrt{m_w}}\sqrt{1-\frac{B}{m_w}}, \quad \varphi_m = \frac{1}{\sqrt{m_w}}\cdot\frac{1}{\sqrt{1-\frac{B}{m_w}}} \tag{20}$$

и $m_w \varepsilon_m \varphi_m = 2$. Для φ_c получаем

$$\varphi_c = \left[\frac{\varepsilon_T}{2} \pm \sqrt{\frac{\varepsilon_T^2}{4} - \frac{\varepsilon_m^2}{4}}\right]\left(1-\frac{B}{m_w}\right)^{-1}, \tag{21}$$

где ε_T – функция температуры (формула (4)).

Таким образом, спинодаль в окрестности максимума описывается симметричной кривой $\varphi_c = f(T)$. Положение точки максимума будет определяться как изменением m_w, так и слагаемым Bm_w^{-1}. Добавление полимера с m_3 ($m_3>m_2$) увеличивает m_w, т. е. уменьшает ε_m, и система становится в большей части фазовой области неоднородной. Аналогичный эффект вызывает и сомножитель с B. Видно (рис. 1), что эффект, обусловленный этим фактором, не очень велик, значительно сильнее сказывается на фазовой диаграмме изменение общей ММ. На рис. 2 схематично приведены фазовые диаграммы растворов смеси полимеров и стрелками показаны изменения диаграмм при увеличении x_3. Также видно, что если зафиксировать ε_T (эксперимент проводится при постоянной температуре, $\varepsilon=\varepsilon_T$ (штриховая линия)), то при увеличении x_3 система может подойти к спинодали и, следовательно, может наблюдаться спинодальный распад системы, хотя раствор первого полимера во всей области однороден.

Пусть величина $\varepsilon_T<\varepsilon_2$, т. е. для раствора первого полимера не может наблюдаться спинодальный распад. В этот раствор добавляем раствор второго полимера так, что общая концентрация полимеров φ не меняется: увеличивается доля x_3 второго полимера. Бинодальный распад будет на-

блюдаться при $x_3=x_3^*$. Величина x_3^* определяется из соотношения

$$4m_2m_3x_3^*(1-x_3^*)E=4m_w^*-\varepsilon_T^2m_w^{*2}, \qquad (22)$$

где $m_w^*=m_2+x_3^*(m_3-m_2)$. Если $m_2\approx m_3$, то

$$x_3^{*\prime}\approx\frac{4-\varepsilon_T^2m_2}{4m_2E}, \qquad x_3^{*\prime\prime}=1-x_3^{*\prime}, \qquad (23)$$

т. е. имеется ограниченная слева $x_3^{*\prime}$ и справа $x_3^{*\prime\prime}$ область спинодального разделения. Если же $m_3>m_2$, так что $\varepsilon_T>\varepsilon_3$, то

$$x_3^{*\prime}\approx\frac{4-m_2\varepsilon_T^2}{(2\varepsilon_T^2m_2-4)(m_3-m_2)}, \qquad x_3^{*\prime\prime}=1 \qquad (24)$$

Если $x_3>x_3'$ и система находится под спинодалью, то для того чтобы не наблюдать спинодальный распад, необходимо уменьшить общую концентрацию полимера в растворе, т. е. φ_c будет функцией x_3 и описывается соотношениями (20) и (21).

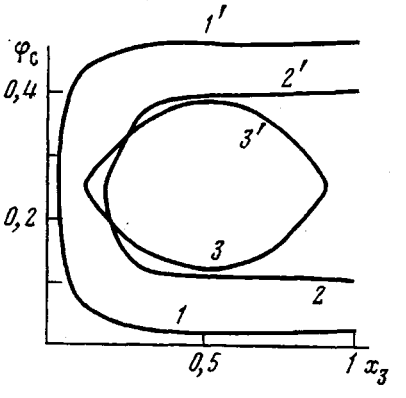

Рис. 3

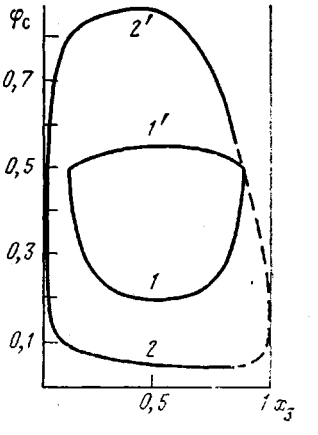

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость φ_c от x_3, рассчитанная по формулам (20), (21) для $m_3=100$ (*1*, *1'*), 20 (*2*, *2'*), 10 (*3*, *3'*) и $\varepsilon_T=0{,}5$ (*1*, *1'*, *2*, *2'*), 0,6 (*3*, *3'*); $E=0{,}1$. *1–3* – нижняя и *1'–3'* – верхняя границы

Рис. 4. Зависимости φ_c от x_3, рассчитанные по формулам (25), (26) при $m_2=10$ и $m_3=10$ (*1*, *1'*) или 100 (*2*, *2'*); $E=1$, $\varepsilon_T=0{,}2$. Штриховая линия – расчет по формулам (20) и (21); *1*, *2* – нижняя и *1'*, *2'* – верхняя границы

На рис. 3 представлены зависимости φ_c' и φ_c'' от x_3. В случае $\varepsilon_T<\varepsilon_2$ (исходный раствор не имеет спинодальной области разделения) и $m_3>m_2$ имеется точка x_3' (на графике $x_3'\sim0{,}01$), которая разделяет область, где может ($x_3\geqslant x_3'$) и не может ($x_3<x_3'$) наблюдаться спинодальный распад. При этом область спинодального распада ($\varphi_c''-\varphi_c'$) значительно расширяется с ростом x_3.

Очень интересный результат получен в случае $m_2\approx m_3$. Оказывается, имеется область составов, где наблюдается спинодальный распад, хотя $\varepsilon_T<\varepsilon_2, \varepsilon_3$, т. е. растворы полимеров однофазны. Появление этой области составов — следствие в чистом виде эффекта, связанного с коэффициентом B. Минимальные и максимальные значения φ_c даются соотношениями

$$\left(\frac{\varepsilon_T}{2}\pm\sqrt{\frac{\varepsilon_T^2}{4}-\frac{1}{m_2}+\frac{E}{4}}\right)\left(1-\frac{E}{4}m_2\right)^{-1}$$

2.2. Рассмотрим теперь область значений $B>m_w$. В эту область входят системы с $\varepsilon_T>\varepsilon_2, \varepsilon_3$ (области, где может наблюдаться спинодальное разделение в растворе одного из полимеров) и системы с $\varepsilon_T<\varepsilon_2, \varepsilon_3$ (области, где растворы до смешивания однофазны). Левая ветвь спинодали

φ_c' дается соотношением

$$\varphi_c' = \frac{\sqrt{4B+\varepsilon_T^2 m_w^2-4m_w}-\varepsilon_T m_w}{2(B-m_w)}, \tag{25}$$

в то время как для правой ветви φ_c'' можно получить следующее выражение:

$$\varphi_c'' \cong \frac{B-m_w+\sqrt{(B-m_w)^2+4Bm_w\varepsilon_T-\frac{2B^2}{B-m_w}}}{2B} \tag{26}$$

Фазовая диаграмма в этом случае описывается соотношением

$$\varphi_c' \sim \frac{1}{\varepsilon_T m_w}(\varepsilon_T m_w>1), \qquad \varphi_c' = \frac{1}{\sqrt{B-m_w}}(\varepsilon_T=0)$$

$$\varphi_c' \approx \frac{|\varepsilon_T| m_w}{B-m_w}(\varepsilon_T<0) \tag{27}$$

$$\varphi_c'' \approx 1-\frac{m_w}{B}(1-|\varepsilon_T|) \tag{28}$$

На рис. 2 приведен общий вид фазовой диаграммы в этом случае. Левая ветвь спинодали для $B>m_w$ достаточно близка к левой ветви спинодали для $m_w>B$ при $\varepsilon_T>0$. На рис. 4 приведены зависимости φ_c' и φ_c'' от x_3 для различных m_2, m_3, B. Видно, что в случае одинаковых $m_2 \sim m_3$ наблюдается симметрия графиков зависимостей φ_c' и φ_c'' от x_3, для $m_3>m_2$ – асимметрия кривых, причем кривая $\varphi_c(x_3)$ сдвинута в область малых содержаний x_3. Подобные зависимости наблюдали экспериментально [21, 22].

Таким образом, развитый подход позволил получить аналитические соотношения, описывающие основные экспериментальные закономерности, связанные с влиянием молекулярных параметров и состава системы на положение спинодальной области. Некоторые результаты расчетов не наблюдали ранее. Надеемся, что эти расчеты будут способствовать уточнению и обобщению экспериментальных закономерностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кулезнев В. Н.* Смеси полимеров. М.: Химия, 1980, с. 302.
2. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д. и Ньюмена С. М.: Мир, 1981, с. 550.
3. *Папков С. П.* Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981, с. 272.
4. *Fujita H., Teramoto A.* J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 80, № 4, p. 893.
5. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантова М. М.: Мир, 1971, с. 444.
6. *Koningseld R., Staverman A.* J. Polymer Sci. A-2, 1968, v. 6, № 3, p. 305.
7. *Шишов А. К., Френкель С. Я.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 5, с. 667.
8. *Будтов В. П.* Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 3, с. 493.
9. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, с. 368.
10. *Paterson D.* J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 11, p. 3379; *Патерсон Д., Тагер А. А.* Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 9, с. 1817.
11. *Flory P.* J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, № 8, p. 1533.
12. *Тагер А. А.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 8, с. 1659.
13. *Van Aarsten J.* Europ. Polymer J., 1970, v. 6, № 9, p. 919.
14. *McMaster L.* Macromolecules, 1973, v. 6, № 9, p. 760.
15. *Sacki S., Holsted J., Bonner D.* J. Polymer Sci. Polymer., Phys. Ed., 1982, t. 20, № 4, c. 808.
16. *Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д.* Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 10, p. 1664.
17. *Чалых А. Е., Сапожникова И. Н.* Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 1, с. 169.
18. *Scott R.* J. Chem. Phys., 1959, v. 17, № 2, p. 268.
19. *Zeman L., Patterson D.* Macromolecules, 1972, v. 5, № 3, p. 513.
20. *Hsu C., Prausnitz J.* Macromolecules, 1974, v. 7, № 2, p. 320.

21. *Кулезнев В. Н., Крохина Л. С.* Успехи химии, 1973, т. 42, № 7, с. 1278.
22. *Будтов В. П., Сигаева Н. Н., Акимова О. Д., Рутман Г. И., Минскер К. С.* Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 37.

Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию 1.IX.1983

SPINODAL IN THE POLYMER — POLYMER — SOLVENT SYSTEM

BUDTOV V. P.

Summary

The analytical relations for spinodals in the polymer — polymer — solvent systems have been derived from evaluation of parameters of the excluded volume. The dependences of spinodal curves on the composition, MM of components and quality of a solvent were analysed.