

УДК 541.64:536.7

**ТЕРМОДИНАМИКА БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СПЛАВОВ.  
СИСТЕМА ПОЛИОКСИЭТИЛЕН — ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ**

Привалко В. П., Липатов Ю. С., Петренко К. Д.

Исследовали фазовое состояние и термодинамические свойства смесей ПОЭ и ПММА различной ММ в расплаве. Падение кристалличности ПОЭ до нуля (при содержании ПММА  $\approx 0,8$  вес. долей), отрицательные отклонения от аддитивности удельного объема, коэффициентов объемного термического расширения и изотермической сжимаемости, параметров уравнения состояния Санчеса — Лакомба (при содержании ПММА в системе  $\sim 0,2$ ), а также диаграмма состояния системы обсуждаются с позиций существования специфических взаимодействий между компонентами системы.

Количественный анализ концентрационных зависимостей удельного объема, коэффициентов объемного термического расширения и изотермической сжимаемости полимерных систем в расплавах в рамках существующих уравнений состояний [1—3] дает возможность рассчитывать молекулярные характеристики индивидуальных полимеров и их смесей при различных температурах и давлениях, положение критической температуры смешения в смесях, параметр термодинамического взаимодействия компонентов  $\chi_{12}$  и т. д. Эти данные необходимы для поиска корреляций между параметрами уравнений состояний и термодинамическими свойствами расплавов полимеров и их смесей, а также для развития способов прогнозирования совместимости полимеров на основе анализа данных для индивидуальных полимеров [4—6]. Настоящая работа посвящена исследованию равновесных характеристик системы ПОЭ — ПММА, для которой предполагается [7—9] совместимость в расплаве.

Исследовали узкие фракции ПОЭ с  $M=2 \cdot 10^3$  и  $1,25 \cdot 10^5$  (ПОЭ-2 и ПОЭ-125) и ПММА с  $M=5 \cdot 10^5$ ,  $M_z/M_w=1,59$  (ПММА-500). ПММА очищали переосаждением из ацетона в метиловый спирт. Смесевые композиции получали путем смешения разбавленных ( $\sim 1$  вес. %) растворов в ацетоне, упаривания и вакуумирования образцов при 323 К до постоянного веса. Удельный объем  $v$  в интервале температур 293—423 К и давлений 15—110 МПа определяли с погрешностью  $5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/кг в режиме ступенчатого изобарного нагревания образцов с помощью усовершенствованной модели высокобарического дилатометра [10]. Удельный объем при нормальном давлении  $v_0$  находили с помощью уравнения Тейта [11]  $(v_0 - v)/v_0 = 0,0894 \ln(1 + P/B)$  путем подбора оптимального значения константы  $B$  при каждой температуре. Коэффициент термического расширения  $\alpha = -1/v(\partial v/\partial T)_p$  рассчитывали из наклонов соответствующих изобар, коэффициент изотермической сжимаемости  $\beta = -1/v(\partial v/\partial p)_T$  при нормальном давлении рассчитывали по формуле  $\beta = 0,0894/B$ . Теплоемкость при нормальном давлении в температурном интервале 150—400 К измеряли с помощью дифференциального калориметра на диатермической оболочке при скорости нагревания  $\sim 2$  град/мин с погрешностью  $< 3\%$ .

Исследовали закаленные образцы, полученные охлаждением расплава от 400 К в жидком азоте, и отожженные образцы, полученные непосредственно в ячейке калориметра при его самопроизвольном остывании от 400 до 293 К в течение 15—18 ч. Тонкие пленки отдельных составов, отлитые из растворов в ацетоне на пластинах NaCl, после тщательного вакуумирования исследовали методом ИК-спектроскопии при 293 и 345 К с помощью спектрометра UR-20. Кроме того, некоторые составы исследо-

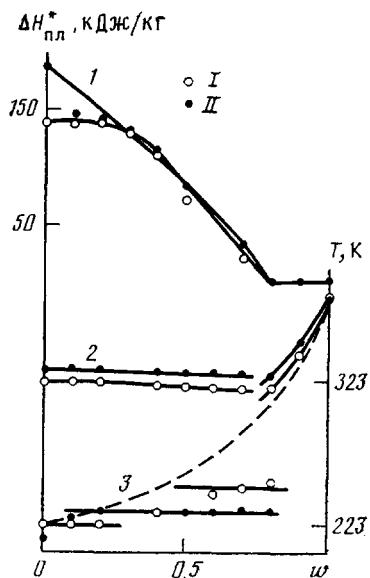


Рис. 1

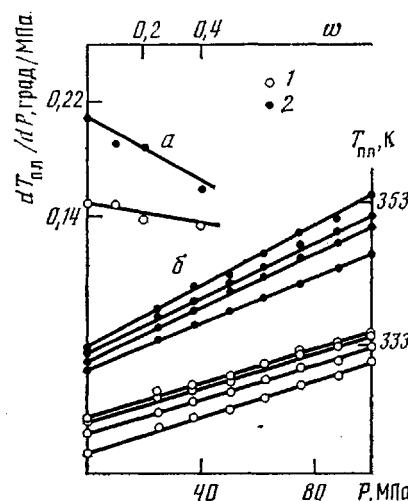


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости теплоты плавления (1) и температуры плавления (2) кристаллической фазы ПОЭ, а также температуры стеклования (3) системы от содержания ПММА-500 в системах ПОЭ-2 - ПММА-500 (I) и ПОЭ-125 - ПММА-500 (II). Штриховая кривая построена по уравнению (1) для системы ПОЭ-2 ПММА-500

Рис. 2. Зависимости величины  $dT_{пл}/dP$  (а) от содержания ПММА-500 в системе и температуры плавления (б) кристаллической фазы ПОЭ от давления в смесях с ПММА-500 ( $w=0, 0,1, 0,2, 0,4$  сверху вниз) для ПОЭ-2 (1) и ПОЭ-125 (2)

вали при комнатной температуре методом малоугловой рентгеновской дифракции на приборе КРМ-1 ( $Cu K_{\alpha}$ -излучение, никелевый фильтр) в диапазоне углов  $0,1-3^{\circ}$  с шагом сканирования  $0,08^{\circ}$ .

**Твердое состояние.** Как видно из рис. 1, в области содержания ПММА-500  $w \leq 0,2$  для системы ПОЭ-2 - ПММА-500 («отожженные» образцы) значения температуры плавления  $T_{пл}$  кристаллографической фазы ПОЭ-2 и температуры стеклования  $T_c$  аморфной фазы ПОЭ-2 не зависят от состава и совпадают со значениями  $T_{пл}=323 \pm 1$  К и  $T_c=223 \pm 3$  К для индивидуального ПОЭ-2. В этой же области составов наблюдается неизменность теплоты плавления  $\Delta H_{пл}^*=140 \pm 5$  кДж/кг кристаллической фазы ПОЭ-2 (в расчете на ПОЭ-2), что в сочетании со значением теплоты плавления кристаллического ПОЭ  $\Delta H_{пл}=200$  кДж/кг [11] соответствует кристалличности  $X=\Delta H_{пл}^*/\Delta H_{пл}=0,7$ .

Судя по величине большого периода  $L=139 \pm 4$  Å, рассчитанного по положению малоуглового максимума на кривой рассеяния рентгеновского излучения (с учетом кристалличности), кристаллы исходного ПОЭ-2 состоят из макромолекул преимущественно в выпрямленной конформации. Наблюданное постоянство экспериментальных значений  $\Delta H_{пл}^*$  и  $T_{пл}$  кристаллической фазы ПОЭ-2 свидетельствует о том, что в области  $w \leq 0,2$  макромолекулы ПММА-500 взаимодействуют с некристаллизующимися фрагментами макромолекул ПОЭ-2, находящимися в аморфной фазе. Это подтверждается неизменностью положения малоуглового максимума при  $2\theta=38'$  в этой области составов. Принимая во внимание, что концевые гидроксильные группы ПОЭ-2 (см. ниже) являются дефектами его кристаллической решетки и поэтому вытесняются на торцевые поверхности кристаллитов [12], можно предположить, что для системы ПОЭ-2 - ПММА-500 в области  $w \leq 0,2$  макромолекулы ПММА-500 взаимодействуют преимущественно с гидроксильными группами ПОЭ-2, находящимися в аморфной фазе.

По мере дальнейшего повышения  $w$  монотонно понижается  $T_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}^*$  уменьшается до нуля в области  $w \approx 0,8$  и малоугловой максимум смещается в сторону малых углов, что указывает на разбавление кристаллитов

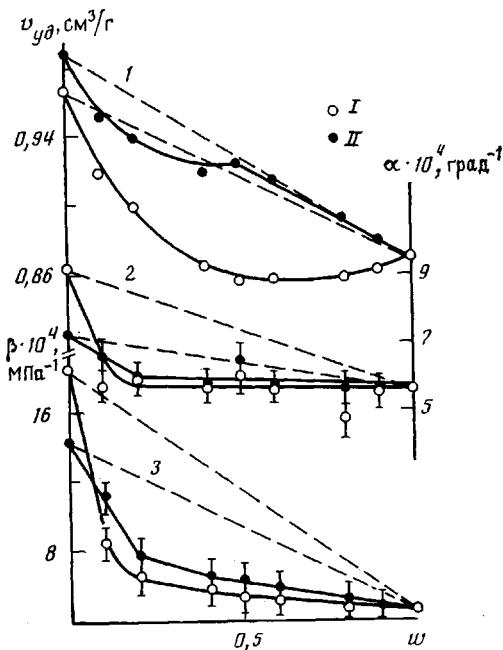


Рис. 3. Зависимости удельного объема (1), коэффициентов термического расширения (2) и изотермической сжимаемости (3) системы для смесей с ПОЭ-2 (I) и ПОЭ-125 (II) от содержания ПММА-500 при 393 К и нормальном давлении

ПОЭ-2 макромолекулами ПММА-500, находящимися в межкристаллитных прослойках [13]. Температура стеклования аморфной фазы в этой области составов несколько выше  $T_c$  исходного ПОЭ-2.

Для системы ПОЭ-125 – ПММА-500 в области  $w \leq 0,2$  наблюдается падение  $\Delta H_{\text{пл}}^*$  от величины  $\Delta H_{\text{пл}}^* = 170 \pm 5$  кДж/кг (кристалличность  $X = 0,85$ ) и смещение малоуглового максимума в сторону малых углов. В области  $w > 0,2$  значения  $T_{\text{пл}}$  монотонно понижаются,  $\Delta H_{\text{пл}}^*$  также падает до нуля при  $w \approx 0,8$ . Очевидно, в данном случае во взаимодействие с ПММА-500 вовлекаются основные участки цепей ПОЭ-2 и ПОЭ-125, что приводит к падению кристалличности и  $T_{\text{пл}}$ . В этой же области  $T_c$  не зависит от состава, оставаясь выше  $T_c$  индивидуального ПОЭ-125 ( $T_c = 206$  К [11]).

Анализ  $T_c$  в рамках уравнения Каучмена для совместимых компонентов [14]

$$\ln T_c = [\varphi \ln T_{c1} + (1-\varphi) \ln T_{c2} K] / [\varphi + (1-\varphi) K] \quad (1)$$

( $T_{c1}$  и  $T_{c2}$  – температуры стеклования ПММА-500 и ПОЭ;  $K = \Delta C_1 / \Delta C_2$ ;  $\Delta C_1 = 0,330$  и  $\Delta C_2 = 1,050$  кДж/(кг·град) [11] – скачки теплоемкости при  $T_c$  соответственно ПММА-500 и аморфного ПОЭ;  $\varphi$  – объемная доля ПММА-500) показывает, что уравнение (1) удовлетворительно описывает экспериментальные данные в области  $\varphi \geq 0,8$ , в которой ПОЭ находится в аморфном состоянии. Увеличение содержания ПОЭ в обеих системах приводит к усилению отклонения  $T_c$  от кривой, описываемой уравнением (1). При  $\varphi = 0,8$  наблюдается две области стеклования при  $T_{c\text{в}} = 310 \pm 3$  К и  $T_{c\text{н}} = 253 \pm 3$  К для системы ПОЭ-2 – ПММА-500 и  $T_{c\text{в}} = 343 \pm 3$  К и  $T_{c\text{н}} = 328 \pm 3$  К для системы ПОЭ-125 – ПММА-500 (рис. 1). Согласно уравнению (1), эти значения верхних и нижних температур стеклования соответствуют составам  $\varphi \approx 0,85$  и  $\varphi \approx 0,40$  для обеих систем. Аморфная фаза системы ПОЭ – ПММА-500, таким образом, состоит из участков, обогащенных ПММА-500 ( $\varphi = 0,85$ ), и участков, обогащенных ПОЭ ( $\varphi = 0,40$ ).

Представленные на рис. 2 барические зависимости  $T_{\text{пл}}$  индивидуальных ПОЭ-2 и ПОЭ-125, а также смесей на их основе линейны. Значения

производной  $dT_{\text{пл}}/dP$  проявляют тенденцию к уменьшению с ростом  $w$  и к увеличению симбатно ММ полиоксиэтилена.

**Расплав.** Как видно из рис. 3, значения  $v_0$  при 393 К проявляют отрицательные отклонения от аддитивности (иначе говоря, отрицательные значения избыточного объема смешения  $\Delta V_{\text{см}} < 0$ ). Обнаруженный эффект уплотнения расплава можно объяснить наличием специфических взаимодействий между компонентами смесей, энергия которых превышает уровень межмолекулярных взаимодействий в каждом из индивидуальных компонентов [15]. Аналогичный эффект был обнаружен для системы ПС – политетраметилбисфенол-А [16]. Возможно, эта аналогия имеет общую природу.

Для системы ПОЭ-125 – ПММА-500 (рис. 3) характерны меньшие по сравнению с ПОЭ-2 – ПММА-500 значения  $\Delta V_{\text{см}} < 0$  (по абсолютной величине), причем в области массового содержания ПММА-500  $w > 0,5$  значения  $v_0$  практически совпадают с аддитивными.

Высказанное выше предположение о наличии специфических взаимодействий в расплаве подтверждается также пониженными (по сравнению с аддитивными) экспериментальными значениями коэффициентов термического расширения и изотермической сжимаемости для всех исследованных бинарных систем. Примечательно, что после начального стремительного падения в области  $w \leq 0,2$  значения  $\alpha$  и  $\beta$  по мере дальнейшего повышения  $w$  не меняются, оставаясь близкими значениям соответствующих параметров исходного ПММА-500. Как и следовало ожидать, увеличение ММ приводит к уменьшению коэффициентов  $\alpha$  и  $\beta$  и соответственно к уменьшению избыточных значений  $\alpha$  и  $\beta$ .

Результаты дилатометрических исследований анализировали в терминах уравнения состояния «решеточной» жидкости Санчеса – Лакомба [1]

$$\bar{\rho}^2 + \bar{P} + \bar{T} [\ln(1 - \bar{\rho}) + \bar{\rho}] = 0, \quad (2)$$

где  $\bar{\rho} = \rho/\rho^*$ ,  $\bar{P} = P/P^*$ ,  $\bar{T} = T/T^*$  – приведенные плотность, давление и температура;  $\rho^*$ ,  $P^*$ ,  $T^*$  – параметры приведения.

Характеристические параметры  $\rho^*$ ,  $P^*$ ,  $T^*$  определяли аналитически из выражений

$$\frac{\bar{\rho}^2 T \alpha}{(1 - \bar{\rho}) [2(T\alpha - P\beta) + 1]} + \bar{\rho} + \ln(1 - \bar{\rho}) = 0 \quad (3)$$

$$\bar{P} = \frac{\bar{\rho}^2 P \beta}{T\alpha - P\beta} \quad (4)$$

$$\bar{T} = \frac{(1 - \bar{\rho}) [2(T\alpha - P\beta) + 1]}{T\alpha - P\beta} \quad (5)$$

На рис. 4 представлены барические зависимости экспериментальных и рассчитанных по решеточной модели значений удельного объема и коэффициентов термического расширения и изотермической сжимаемости (использовали усредненные по температуре и давлению значения параметров  $\rho^*$ ,  $T^*$  и  $P^*$  для экспериментально исследуемого диапазона  $T$  и  $P$ ). Решеточная модель, как и теория Флори [3], дает несколько заниженные значения  $v_{\text{уд}}$  (и соответственно заниженные значения  $\alpha$  и  $\beta$ ), однако в целом совпадение теории и эксперимента вполне удовлетворительно.

Неаддитивно изменяются также значения характеристических параметров  $T^*$ ,  $v_{\text{уд}}^* = 1/\rho^*$  и  $P^*$  уравнения (2) в функции состава (рис. 5). Избыточные параметры  $T^*$ ,  $v_{\text{уд}}^*$  и  $P^*$  (разность между экспериментальными и аддитивными значениями) являются фактически мерой отклонения этих параметров от предсказываемых теорией и поэтому могут косвенно характеризовать уровень взаимодействия компонентов в системе. Для ПОЭ-2 – ПММА-500 энергия контактного взаимодействия  $T^*$  и плотность энергии когезии  $P^*$  имеют положительные отклонения от аддитивности и экстремум при  $w=0,2$  и  $w=0,1$  соответственно. Для системы ПОЭ-125 – ПММА-500 наблюдается более монотонное изменение параметров  $T^*$  и  $P^*$ .

Параметр термодинамического взаимодействия между компонентами

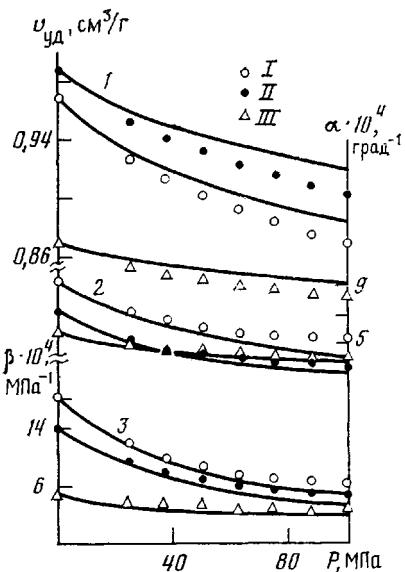


Рис. 4

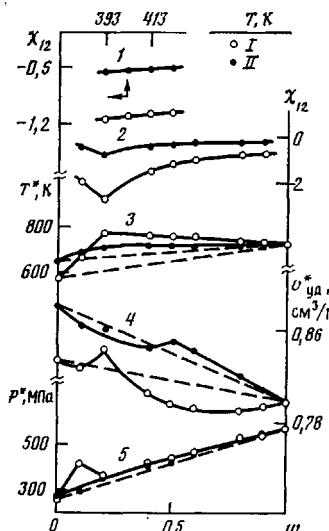


Рис. 5

Рис. 4. Зависимости удельного объема (1), коэффициентов термического расширения (2) и изотермической сжимаемости (3) исходных полимеров ПОЭ-2 (I), ПОЭ-125 (II) и ПММА-500 (III) от давления при 393 К. Сплошные линии – расчет по уравнению (2)

Рис. 5. Температурные зависимости параметра термодинамического взаимодействия (1), а также зависимости  $\chi_{12}$  (2) по уравнению (6), и характеристических параметров уравнения (2), температуры (3), удельного объема (4) и давления (5) от содержания ПММА-500 в системе для смесей с ПОЭ-2 (I) и ПОЭ-125 (II) при 393 К и нормальном давлении

$\chi_{12}$  (при условии аддитивности энергии контактного взаимодействия  $T^*$ ) рассчитывали из выражения [1]

$$\chi_{12} = [\varphi^* \varepsilon_{11}^* + (1-\varphi^*) \varepsilon_{22}^* - \varepsilon^*] / \varphi^* (1-\varphi^*) kT, \quad (6)$$

где  $\varphi^* = (w/\rho_{11}^*) / [(w/\rho_{11}^* + (1-w)/\rho_{22}^*)]$ ;  $\varepsilon^* = kT^*$ ,  $\varepsilon_{11}^* = kT_{11}^*$ ,  $\varepsilon_{22}^* = kT_{22}^*$  – значение энергии контактного взаимодействия между сегментами ПММА-500 и ПОЭ, а также между сегментами индивидуальных ПММА-500 и ПОЭ соответственно. Оказалось, что  $\chi_{12} < 0$  и проходят через минимум при  $w=0,2$  (рис. 5). По абсолютной величине параметр  $\chi_{12}$  несколько превосходит значения, полученные из анализа депрессии температуры плавления кристаллической фазы ПОЭ по уравнению Ниси [15]:  $\chi_{12} = -0,24$  (323 К) для ПОЭ-2 – ПММА-500 и  $\chi_{12} = -0,13$  (333 К) для ПОЭ-125 – ПММА-500, т. е. повышение ММ приводит к закономерному уменьшению  $\chi_{12}$  по модулю.

Обнаруженный характер зависимости термодинамических характеристик расплавов и параметров уравнения (2) от состава указывает, по нашему мнению, на последовательное насыщение более сильных (в области  $w \leq 0,2$ ) и менее сильных (в области  $0,2 < w < 1,0$  специфических взаимодействий между активными фрагментами макромолекул ПОЭ и ПММА-500 и не может быть отнесен к эффекту перекрывания клубков ПММА-500 в расплаве ПОЭ.

Анализ ИК-спектров в области полосы 3510  $\text{cm}^{-1}$  (водородная связь между концевыми гидроксильными группами и эфирным кислородом цепи индивидуального ПОЭ-2) показывает, что в присутствии ПММА-500 в твердом состоянии и в расплаве полоса 3510  $\text{cm}^{-1}$  уширяется, становится бимодальной с максимумами при 3480 и 3530  $\text{cm}^{-1}$ . Это указывает скорее на существование водородных связей двух типов, чем на изменение кристалличности образцов. Концевые гидроксили макромолекул ПОЭ-2 в бинарных системах, по-видимому, образуют водородные связи не только с

собственным эфирным кислородом, но и с кислородом карбонильных групп макромолекул ПММА-500. Нетрудно показать, что полное насыщение таких взаимодействий соответствует  $w=0,1$  (при условии строгой монодисперсности ПОЭ-2) или  $0,1 < w < 0,2$  (если допустить наличие даже сравнительно небольшой доли низкомолекулярных фракций ПОЭ-2). Незначительное содержание гидроксильных групп в высокомолекулярном ПОЭ-125, по-видимому, является ответственным за заниженные (по сравнению с системой ПОЭ-2 – ПММА-500) значения избыточных термодинамических функций расплавов.

Выражение (6) для расчета параметра  $\chi_{12}$ , к сожалению, не позволяет оценить знаки производных  $(d\chi_{12}/dT)_p$  и  $(d\chi_{12}/dP)_T$ , поскольку в силу формализма теории оно автоматически предполагает существование НКТС у любой пары полимеров; кроме того, параметр  $T^*$  не должен зависеть от температуры и давления. Для оценки положения НКТС  $T_{kp}$  целесообразно, на наш взгляд, проводить анализ температурной зависимости величины  $1/2\psi^2TP^*\beta$  [1]. Для случая  $\chi_{12} < 0$  при монотонном (без обращения в нуль) изменении величины  $1/2\psi^2TP^*\beta$  по мере приближения к  $T_{kp}$  можно ожидать появления НКТС. Расчеты показывают, что для системы ПОЭ – ПММА-500 наблюдается именно этот случай, т. е.  $(d\chi_{12}/dT)_p > 0$ .

Для оценки влияния давления на совместимость компонентов предположим, что фазовое разделение представляет собой фазовый переход первого рода. Тогда для оценки знака  $(d\chi_{12}/dP)_T = -(d\chi_{12}/dT)_p/(dP/dT)_{kp}$  можно использовать уравнение Клаузиуса – Капейрана

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{kp} = T_{cm} \frac{\Delta V_{cm}}{\Delta H_{cm}}, \quad (7)$$

где  $\Delta V_{cm}$  и  $\Delta H_{cm}$  – избыточный объем и энталпия смешения соответственно. В терминах «решеточной» модели жидкости можно записать

$$\frac{\Delta V_{cm}}{\Delta H_{cm}} = \frac{(\tilde{v} - \varphi^* \tilde{v}_1 - (1-\varphi^*) \tilde{v}_2) v^*}{\left( -\frac{\varepsilon^*}{\tilde{v}} + \frac{\varphi^* \varepsilon_{11}^*}{\tilde{v}_1} + \frac{(1-\varphi^*) \varepsilon_{22}^*}{\tilde{v}_2} \right) N}, \quad (8)$$

а  $T_{cm}$  можно было бы найти путем построения спинодали ( $d\mu_i/d\varphi^* = 0$ ) для соответствующих температур и давлений из уравнения [1]

$$\frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\varphi^* r_1} + \frac{1}{(1-\varphi^*) r_2} \right] - \beta \left[ X + \frac{1}{2} \psi^2 T P^* \beta \right] = 0 \quad (9)$$

Оценки для системы ПОЭ – ПММА-500 показывают, что даже при  $P=0$  гипотетическая область разделения компонентов лежит очень высоко ( $T_{kp} > 10^5$  К), и поэтому построение спинодали не имеет смысла. Заметим, однако, что  $\Delta H_{cm}$  и  $\Delta V_{cm}$  отрицательны по знаку, поэтому можно ожидать  $(dT/dP)_{cm} > 0$  и  $(d\chi_{12}/dP)_T < 0$ .

В заключение рассмотрим, как совместить наличие двух температур стеклования для систем ПОЭ – ПММА-500 в области средних составов с представлениями об их гомогенности в аморфной фазе. Как известно, атактический ПММА представляет собой фактически блок-сополимер, состоящий из протяженных синдиотактических последовательностей, случайно чередующихся с более короткими изо- и гетеро-тактическими (типа «голова к голове» или «голова к хвосту») блоками. Вывод о структурной микрогетерогенности такого ПММА подтверждается, например, данными прецизионной дилатометрии [17], с помощью которой удалось обнаружить изломы, относящиеся к стеклованию синдио- и гетеро- или изо-последовательностей. С другой стороны, как было показано в работе [18], фазовые диаграммы термодинамически совместимых композиций ПВДФ и синдиотактического и изотактического полиэтилметакрилата (ПЭМА) различны, т. е. изо- и синдио-изомеры ПЭМА обладают различным термодинамическим средством к ПВДФ.

Если такой же эффект имеет место и для системы ПОЭ – ПММА-500, можно ожидать, что при введении ПОЭ в атактический ПММА-500 преж-

де всего должны насыщаться взаимодействием сегментов ПОЭ с термодинамически более активными стереоизомерными фрагментами ПММА-500 при определенном соотношении компонентов  $w^*$ . Если содержание ПОЭ меньше  $w^*$ , то в системе наблюдается только одна температура стеклования; в области  $w > w^*$ , очевидно, вначале должна образоваться указанная выше фаза фиксированного состава  $w^*$  с собственной (постоянной)  $T_c$ , а избыток ПОЭ будет служить разбавителем для остальной фазы ПММА-500 с переменной  $T_c$ . По нашему мнению, именно такая ситуация имеет место для исследованных нами систем ПОЭ — ПММА-500. Таким образом, данная пара полимеров макроскопически гомогенна в расплаве, но микрогетерогенна в том же смысле, в котором исходный ПММА-500 макроскопически (на уровне макромолекулярных клубков) гомогенный, но молекулярно (по стереоизомерическому составу) гетерогенный.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Lacombe R., Sanchez I.* // J. Phys. Chem. 1976. V. 80. № 23. P. 2568.
2. *Simha R., Somsynsky T.* // Macromolecules. 1969. V. 2. № 4. P. 342.
3. *Flory P.* // Disc. Faraday Soc. 1970. V. 49. P. 7.
4. Привалко В. П., Липатов Ю. С., Бесклубенко Ю. Д., Ярема Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 1021.
5. *Walsh D.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 216.
6. *Rostami S., Walsh D.* // Macromolecules. 1985. V. 18. № 6. P. 1228.
7. *Martuscelli E., Demma G. B.* // Polymer Blends/Ed. by Martuscelli E., Palumbo R., Kryszewski M. N. Y.; L., 1980. P. 101.
8. *Calahorra E., Cortazar M., Guzman G. M.* // Polymer Commun. 1983. V. 24. № 7. P. 211.
9. *Li X., Hsu S. L.* // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 7. P. 1331.
10. Привалко В. П., Шаров А. Н. // Композиц. полимер. материалы. 1981. № 10. С. 40.
11. Привалко В. П. Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты. М., 1976. 623 с.
13. *Bliznyuk V. N., Shilov V. V., Lipatov Yu. S.* // J. Mater. Sci. Letters. 1985. V. 4. P. 284.
14. *Couchman P. R.* // Macromolec. 1978. V. 11. № 6. P. 1156.
15. Липатов Ю. С., Петренко К. Д., Привалко В. П. // Докл. АН УССР. Б. 1985. № 8. С. 50.
16. *Yee A., Maxwell M.* // J. Macromolec. Sci. Phys. 1980. V. 17. № 3. P. 543.
17. *Wittman J. C., Kovacs A. J.* // J. Polymer Sci. C. 1969. № 16. P. 4443.
18. *TenBrinke G., Eshuis A., Roerdink E., Challa G.* // Macromolecules. 1980. V. 14. № 3. 1980. P. 867.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
11.IV.1986

#### THERMODYNAMICS OF BINARY POLYMER ALLOYS. POLYETHYLENE OXIDE — POLYMETHYL METHACRYLATE SYSTEM

Privalko V. P., Lipatov Yu. S., Petrenko K. D.

#### Summary

Phase state and thermodynamic properties of PEO — PMMA alloys of various MM in melt have been studied. Drop of PEO crystallinity down to zero (for PMMA content  $\approx 0.8$  weight parts), negative deviations from additivity of specific volume, coefficients of bulk thermal expansion and of isothermal compressibility, as well as of parameters of Sanchez-Lacombe equation of state (for PMMA content  $\approx 0.2$ ) are discussed from the view-point of existence of specific interactions between components.