

УДК 541.64:536.7

## О ФАЗОВОМ РАЗДЕЛЕНИИ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ: ПОЛИМЕР В СМЕСИ ДВУХ ЖИДКОСТЕЙ

Будтов В. П.

С использованием термодинамики Флори – Хаггинса и ранее предложенных методик проведен анализ условий спинодального разделения раствора полимера в смеси двух жидкостей. Полученные аналитические соотношения для симметричного и асимметричного по взаимодействиям случаев позволили получить условия сорасторимости, оценить пороги осаждения, рассчитать фазовые диаграммы температура – состав.

Использование смеси двух низкомолекулярных жидкостей в качестве растворителя для полимеров имеет важное практическое значение. Этот вопрос давно привлекал внимание исследователей, однако до сих пор выбор растворителя без полимера является скорее искусством (или случаем), чем целенаправленной деятельностью. Существует несколько подходов и эмпирических правил<sup>1</sup> [1–4], которые, к сожалению, могут быть использованы только в конкретных условиях. Общий подход, развитый Скоттом [5] на основе простейшей термодинамики Флори – Хаггинса, показал, что могут быть реализованы различные комбинации жидкостей. Однако, достаточно наглядного правила отбора не было получено из-за сложности аналитических соотношений и многопараметричности задачи, а также использования специальных программ для ЭВМ. Применение современной статистической термодинамики [6, 7] уточнило некоторые количественные характеристики, однако также не дало ответ на поставленные вопросы. Обычно поиск решений связан с анализом выражений энергии Гиббса для смеси. В то же время интересные результаты можно получить, если проводить анализ соотношений, определяющих условия спинодального разделения для таких тройных систем.

В этой работе с использованием ранее предложенных методических подходов [8, 9] проведен термодинамический анализ такого рода систем, получены достаточно простые аналитические соотношения для характерных параметров, описывающих переход раствора полимера в смеси двух жидкостей из однофазного в двухфазное (или обратно) состояние, построены фазовые диаграммы таких систем.

**Общие соотношения.** В работе использованы общие положения простейшей термодинамики Флори – Хаггинса, где параметры взаимодействия между компонентами  $\chi_{ik}$  имеют характер эмпирических величин. Современная статистическая термодинамика растворов полимеров, развитая в работах Пригожина, Флори, Паттерсона [10–12], уже позволяет рассчитать величины этих параметров на основе молекулярных представлений. Однако этот вопрос (предсказания величин  $\chi_{ik}$ , их зависимости от ММ,  $T$ , концентраций) детально не рассматривается, так как он уже обсужден в литературе. В то же время использование просто параметров  $\chi_{ik}$  позволяет более четко рассмотреть влияние состава смеси и соотношения величин  $\chi_{ik}$  в предсказании фазового разделения в тройной системе.

<sup>1</sup> В этих работах дается достаточно полный обзор исследованных случаев.

Уравнение для спинодали трехкомпонентной системы имеет вид<sup>2</sup>

$$\sum m_i \varphi_i + \sum 2m_i m_j \varphi_i \varphi_j \chi_{ik} + m_1 m_2 m_3 \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 [2\chi_{12}\chi_{23} + 2\chi_{13}\chi_{23} + \\ + 2\chi_{13}\chi_{12} - \chi_{12}^2 - \chi_{13}^2 - \chi_{23}^2] = 0, \quad (1)$$

где  $m_i$  — условные массы компонент;  $\varphi_i$  — концентрация компонента в смеси;  $\chi_{ij}$  — параметры взаимодействия. Для интересующего нас случая жидкость (1) + жидкость (2) + полимер (3) введем обозначения:  $\varphi$  — объемная концентрация полимера;  $\varphi_1 = x_1(1-\varphi)$ ;  $\varphi_2 = x_2(1-\varphi)$ , где  $x_1, x_2$  — объемные доли компонент первой и второй жидкости в их смеси;  $x_1 + x_2 = 1$ . Массы низкомолекулярных жидкостей примем равными единице, тогда  $m_3 = m$  — отношение мольных объемов полимера и растворителя. Уравнение (1) запишется в виде

$$1 - \varphi + m\varphi - 2m\varphi(1-\varphi)(x_1\chi_{13} + \chi_{23}x_2) - 2x_1x_2(1-\varphi)\chi_{12} - \\ - mx_1x_2\varphi(1-\varphi)^2[\Delta\chi^2 + \chi_{12}(\chi_{12} - 2\chi_{13} - 2\chi_{23})] = 0, \quad (2)$$

где  $\Delta\chi = \chi_{13} - \chi_{23}$  и характеризует анизотропию взаимодействия полимера с компонентами смеси. Первые четыре слагаемых уравнения (2) подобны слагаемым уравнения спинодали для двухкомпонентной системы [8]. Поскольку мы рассматриваем высокомолекулярные полимеры ( $m \gg 1$ ), то  $\varphi$  — достаточна мала ( $\varphi \sim 1/\sqrt{m} < 1$ ) и тогда имеем

$$1 - m\varphi\epsilon_s + m\varphi^2 = 0, \quad (3)$$

где параметр  $\epsilon_s$ , характеризующий взаимодействие полимера с компонентами, равен

$$\epsilon_s = x_1\epsilon_1 + x_2\epsilon_2 + x_1x_2[\Delta\chi^2 + \chi_{12}(\chi_{12} - 2\chi_{13} - 2\chi_{23})] \quad (4)$$

Здесь  $\epsilon_1 = 2\chi_{13} - 1$ ,  $\epsilon_2 = 2\chi_{23} - 1$ .

Зная величину параметра  $\epsilon_s$ , его зависимость от состава, температуры, ММ, можно полностью описать поведение трехкомпонентной системы<sup>3</sup>.

Уравнение (3) совпадает с уравнением для спинодали раствора полимера, решение которого и анализ приведен в работе [8]. Для концентрации спинодали получаем

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{m}} \exp\{\pm\sqrt{2\kappa}\}, \quad (5)$$

где  $\kappa$  определяется из соотношения  $\epsilon_s = \frac{2}{\sqrt{m}}(1 + \kappa)$ .

Аналогичное выражение получено и для концентрации бинодали, только численный коэффициент  $\sqrt{2\kappa}$  равен 1,817. Решение для  $\kappa > 1$  приведено в работе [8] (см. также [12]).

Таким образом, зная ММ, можно рассчитать  $\epsilon_s = 2/\sqrt{m}$ . В случае  $\epsilon_s > \epsilon_*$  в системе может происходить разделение на две фазы при некоторых концентрациях полимера. При  $\epsilon_s < \epsilon_*$  система при любых концентрациях полимера однородна. Для того чтобы систему перевести в двухфазную, необходимо изменить температуру, т. е. увеличить  $\epsilon_s$ . Температурная зависимость  $\epsilon_s(T)$  обсуждена ниже.

**Жидкости с одинаковым взаимодействием с полимером.** Случай, когда  $\chi_{13} = \chi_{23} = \chi$  (симметричный), наиболее прост для анализа и в то же время показывает уже специфику растворимости полимера в смешанном растворителе. Известно, что иногда смесь плохих растворителей является хорошим растворителем или добавление осадителя приводит к растворению полимера. Качественно эти результаты уже следуют из рассмотрения «симметричной» смеси жидкости.

<sup>2</sup> Здесь необходимо отметить, что под  $\varphi$  мы подразумеваем не вообще концентрацию компонентов смеси, а концентрацию спинодали.

<sup>3</sup> Для системы ацетон — циклогексан  $\chi_{12} \sim 0,25$  [1]; для системы ацетонитрил + + хлорбутан  $\chi_{12}$  изменяется от 2 до 1 (или от 0,6 до 0,3, расчет по другим данным) [3]; для ацетона, диоксана, уксусной кислоты в смеси с водой — от 2 до 1; для системы ДМФА + H<sub>2</sub>O — от 1 до 1,5; для системы ДМСО + H<sub>2</sub>O — от 0,3 до -0,3 [4].

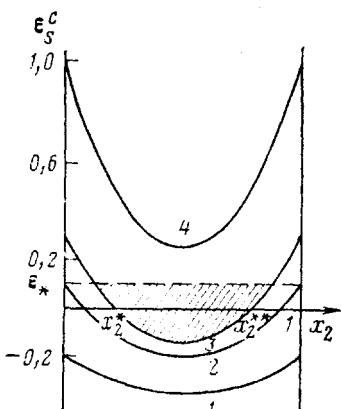


Рис. 1

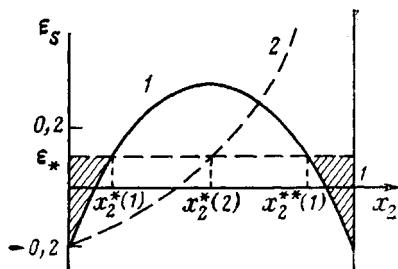


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\varepsilon_s^c$  от  $x_2$  (симметричный случай).  $\chi_{12}=1$ ;  $\varepsilon_1=-0,2$  (1), 0,1 (2), 0,3 (3), 1 (4). Штриховая прямая  $\varepsilon=\varepsilon_*$ ; заштрихована область растворимости для кривой 3

Рис. 2. Зависимость  $\varepsilon_s^c$  от  $x_2$ : 1 —  $\varepsilon_1=\varepsilon_2=-0,2$ ,  $\chi_{12}=2,5$ ; 2 —  $\varepsilon_1=-0,2$ ,  $\varepsilon_2=1$ ,  $\chi_{12}=2,5$ ; штриховая прямая  $-\varepsilon=\varepsilon$ ; заштрихована область растворимости для кривой 1

Для рассматриваемого случая  $\Delta\chi=0$ , тогда

$$\varepsilon_s^c = \varepsilon_1 + x_1 x_2 [\chi_{12}^2 - 4\chi\chi_{12}] = \varepsilon_1 (1 - 2x_1 x_2 \chi_{12}) + x_1 x_2 E, \quad (6)$$

где  $E = \chi_{12}^2 - 2\chi_{12}$ .

Уравнение спинодали  $\varepsilon_s^c = 0$  было получено Скоттом [5]. В нашем случае уравнение спинодали будет выглядеть так

$$\varepsilon_s^c = \varepsilon_* = \frac{2}{V_m}, \quad (7)$$

т. е. оно зависит от ММ полимера. На рис. 1 и 2 приведены зависимости  $\varepsilon_s^c$  от  $x_2$ .

Рассмотрим  $E < 0$  ( $\chi_{12} < 2$ ) (рис. 1). Если обе жидкости являются хорошими растворителями для полимера, то их смесь также является хорошим растворителем (рис. 1, а, кривая 1). Смесь двух плохих растворителей ( $\varepsilon_1 \approx \varepsilon_*$ ), смешивающихся друг с другом ( $\chi_{12} < 2$ ), также является растворителем (рис. 1, а, кривая 2). Смесь двух «нерасторовителей» ( $\varepsilon_1 > \varepsilon_*$ ) может в этих условиях ( $E < 0$ ) оказаться растворителем. Для этого необходимо выполнение условий ( $\varepsilon_1 - \varepsilon_* < -E$ )

$$\varepsilon_1 < \frac{\chi_{12}}{2} + \frac{2\varepsilon_*}{2 - \chi_{12}} \quad (8)$$

и для смешивающихся жидкостей  $\varepsilon_1$  может достигать единицы. Если  $\varepsilon_1$  удовлетворяет условию (8), то система может быть однофазной (т. е. может быть получен раствор полимера при смешении двух осадителей). Это будет происходить при следующих составах (рис. 1, а, кривая 3)

$$x_2^* < x_2 < 1 - x_2^*, \quad (9)$$

где  $x_2^*$  — порог осаждения, который задается соотношением ( $E < 0$ )

$$x_2^* = 0,5 - 0,5 \sqrt{1 - 4 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_*}{|E| + 2\chi_{12}\varepsilon_1}} \quad (10)$$

В случае еще больших значений  $\varepsilon_1$  (вне интервала, даваемого формулой (8)) во всей области составов система двухфазна.

На рис. 2 представлены зависимости  $\varepsilon_s^c$  от  $x_2$  для  $E > 0$  ( $\chi_{12} > 2$ ). Поскольку в этом случае низкомолекулярные жидкости плохо смешиваются, мы не будем подробно анализировать этот вариант. В то же время эти сочетания параметров показывают, что иногда смесь двух хороших растворителей может быть осадителем<sup>4</sup>.

<sup>4</sup> Это так называемое явление сонерасторовимости [13—15].

**Жидкость с разным взаимодействием с полимером ( $\chi_{13} \neq \chi_{23}$ ).** На существенное влияние разного взаимодействия смеси полимеров с растворителем (эффект  $\Delta\chi$ ) на фазовое равновесие впервые было указано в работе [16]. В последующем [9] удалось получить аналитические соотношения для фазового разделения в растворе смеси полимеров. Приведенные выше соотношения (уравнения (4)) позволяют проанализировать эффект  $\Delta\chi$  для раствора полимера в смесях двух жидкостей. Для этого выявим в явном виде влияние <sup>5</sup>  $\Delta\chi = \Delta\varepsilon/2$

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s^c + x_2 \Delta\varepsilon \left[ 1 - x_1 \left( \chi_{12} + \frac{\Delta\varepsilon}{4} \right) \right] \quad (11)$$

В случае  $\chi_{12} + \frac{\Delta\varepsilon}{4} < 1$  второе слагаемое всегда положительно ( $\Delta\varepsilon > 0$ ).

Это означает, что, добавляя в раствор полимера «худший» растворитель или осадитель ( $\Delta\varepsilon > 0$ ), но хорошо смешивающийся с первым компонентом, мы ухудшаем качество растворителя. Это прием, широко практикуемый при фракционировании или осаждении.

В случае  $\chi_{12} + \frac{\Delta\varepsilon}{4} > 1$  имеем необычный результат. Добавляя осадитель в раствор (но плохо смешивающийся с растворителем), мы получаем улучшение растворимости. При этом чем «жестче» осадитель, тем эффект больше. Этот эффект возможен при  $\varepsilon_1$ , лежащем в интервале

$$\varepsilon_* \leq \varepsilon_1 \leq \frac{2\varepsilon_*}{2 - \chi_{12}} + 0,5 \left[ \chi_{12} - \Delta\varepsilon + \frac{(\Delta\varepsilon)^2}{[(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\chi_{12} - E](2 - \chi_{12})} \right] \quad (12)$$

Видно, что условия увеличения растворимости при добавлении осадителя в случае асимметричного взаимодействия жидкость — полимер более жесткие, чем для симметричного случая (ср. с формулой (8)).

На рис. 3 (кривые 1, 2) и 2 (кривая 2) приведены зависимости  $\varepsilon_s$  от  $x_2$ . Видно существенное влияние асимметричности взаимодействия (ср. с рис. 1, кривые 3, 4 и рис. 2, кривая 1).

Критическое значение  $x_2^*$  (порог осаждения), разграничивающее область двухфазного состояния от однофазного, составит

$$x_2^* = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_*}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\chi_{12} - E - \Delta\varepsilon}, \quad x_2^{**} = 1 - x_2^* - \frac{\Delta\varepsilon}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\chi_{12} - E} \quad (13)$$

При  $x_2^* < x_2 < x_2^{**}$  система однородна.

В случае появления области нерастворимости при смешении двух растворителей (рис. 2, кривая 1  $\chi_{12} > 2$ ) при учете асимметрии взаимодействия этот эффект не наблюдается (рис. 2, кривая 2): при малых добавках осадителях ( $x_2 < x_2^*$ ) существует однофазный раствор, при больших содержаниях осадителя система двухфазна.

**Обсуждение результатов.** Как следует из проведенного анализа, важнейшими характеристиками, определяющими растворимость полимера в смеси жидкостей, являются параметры  $\chi_{ik}(\varepsilon_i)$ .

Рассмотрим фазовые диаграммы в координатах температура — состав смеси. Для этого необходимо знание зависимости  $\varepsilon(T)$ . В простейшем случае зависимости  $\varepsilon(T)$  для однокомпонентного растворителя можно описать с использованием полуэмпирического соотношения [17]

$$\varepsilon_i = \frac{\psi\theta_1}{\theta_2 - \theta_1} \frac{(\theta_1 - T)(\theta_2 - T)}{T^2}, \quad (14)$$

где  $\psi$  — энтропийный параметр ( $\sim 0,5$ );  $\theta_1$  и  $\theta_2$  — верхняя и нижняя  $\theta$ -температуры (вблизи ВКТС и НКТС). К сожалению, это простое соотношение может быть использовано в узком (для наших целей) интервале температур ( $0,5\theta_1 < T < 1,1\theta_1$ ). Вблизи  $\theta_1$  соотношение (14) упрощается

$$\varepsilon_i = \psi \left( \frac{\theta_1}{T^2} - 1 \right), \quad T < \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \quad (14a)$$

<sup>5</sup> Будем считать для определенности  $\Delta\varepsilon > 0$ .

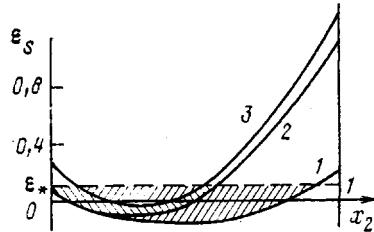


Рис. 3

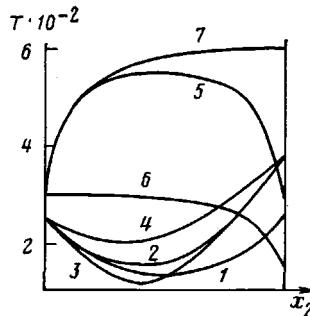


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $\varepsilon_s$  от  $x_2$ : 1 –  $\varepsilon_1=+0,1$ ,  $\varepsilon_2=0,2$ ,  $\chi_{12}=1$ ; 2 –  $\varepsilon_1=0,4$ ,  $\varepsilon_2=-1,1$ ,  $\chi_{12}=1$ ; 3 –  $\varepsilon_1=0,3$ ,  $\varepsilon_2=1,3$ ,  $\chi_{12}=1$ ; заштрихованы области растворимости

Рис. 4. Зависимости  $T_c$  от  $x_2$ , рассчитанные по формулам (17), (18): 1 –  $\theta_1'=\theta_1''=300$ ,  $\chi_{12}=1$ ; 2 –  $\theta_1'=300$ ,  $\theta_1''=450$ ,  $\chi_{12}=1$ ; 3 – то же,  $\chi_{12}=1,5$ ; 4 – то же,  $\chi_{12}=0,5$ ; 5 –  $T_k=T_k''=600$ ,  $T_k=300$ ,  $\chi_{12}=1$ ; 6 –  $T_k=600$ ,  $T_k''=300$ ,  $\chi_{12}=1$ ; 7 –  $T_k=300$ ,  $T_k''=1200$ ,  $\chi_{12}=1$

Для полученной фазовой диаграммы выше НКТС рассмотрим предсказываемую статистической теорией термодинамики смешения зависимость  $\varepsilon(T)$  (или  $\chi$  от  $T$ ). В общем виде это достаточно сложная зависимость, требующая знания параметров приведения и уравнения состояния [11, 18]. Используя простейшее уравнение состояния и оценку параметров, получаем приближенное соотношение для  $\varepsilon(T)$  (вблизи НКТС)

$$\varepsilon(T) \cong \frac{a_0}{1 - \frac{T}{T_k}} = \frac{\varepsilon_* (1 - T_1/T_k)}{1 - T/T_k}, \quad T > \theta_{2s} \quad (15)$$

где величина  $a_0$  обычно составляет 0,1–0,02;  $T_k \sim 2000$ –500 К;  $T_1$  – температура фазового разделения в однокомпонентном растворителе. Здесь  $a_0$  и  $T_k$  имеют характер эмпирических коэффициентов.

Для расчета зависимости фазовой диаграммы  $T_c \sim x_2$  используем очевидное соотношение

$$\varepsilon_* = \varepsilon_s \quad (16)$$

Для упрощения примем, что  $\chi_{12}$  не зависит от  $T$ . Тогда, если для  $\varepsilon_i(T)$  справедливо соотношение (14а) (вблизи ВКТС), получаем

$$T_c = \frac{\psi [x_1(1 - x_2\chi_{12})\theta_1' + x_2(1 - x_1\chi_{12})\theta_1'']}{\varepsilon_* + \psi - x_1x_2[\chi_{12}^2 - \chi_{12}]}, \quad (17)$$

где  $\theta_1'$  и  $\theta_1''$  – соответствующие  $\theta_1$ -температуры для раствора полимера в первом и втором растворителе. После введения  $\varepsilon_i(T_i) = \psi(\theta_i'/T_i - 1)$  уравнение (17) принимает вид

$$T_c = T_1 \frac{1 + x_2(\theta_1''/\theta_1' - 1) - x_1x_2\chi_{12}(1 + \theta_1''/\theta_1')}{1 + T_1(\varepsilon_* - \varepsilon_1 - x_1x_2[\chi_{12}^2 - \chi_{12}])/\psi\theta_1'} \quad (17a)$$

Если рассматривать область вблизи НКТС, то, используя соотношение (15), получаем выражение для  $T_c$

$$\frac{x_1(1 - x_2\chi_{12})}{1 - T_c/T_k'} + \frac{x_2(1 - x_1\chi_{12})}{1 - T_c/T_k''} \frac{1 - T_2/T_k''}{1 - T_1/T_k'} = \frac{\varepsilon_* - x_1x_2[\chi_{12}^2 - 2\chi_{12}]}{\varepsilon_* [1 - T_1/T_k']}, \quad (18)$$

где  $T_k'$  и  $T_k''$  – температуры  $T_k$  для первого и второго растворителей.

На рис. 4 приведены в качестве примера зависимости  $T_c$  от  $x_2$ , рассчитанные по приведенным соотношениям (17, 18) в предположении, что  $T_2 \approx T_1$ . Видно, что набор параметров и их небольшая вариация дает разнообразный вид фазовых диаграмм, наблюдаемых экспериментально. Здесь сразу же надо отметить, что для строгого количественного расчета фазовой диаграммы необходимо учесть зависимость  $\chi_{12}$  от  $T$ , а также зависимости  $\chi_{12}$ ,  $\chi_{13}$ ,  $\chi_{23}$  от концентрации полимера и  $\chi_{12}$  от состава смеси.

В связи с полученными результатами представляет большой интерес выявить простейшие соотношения, позволяющие более целенаправленно выбирать смеси жидкостей, исходя из минимальной информации. Так, будем считать справедливым простейшее соотношение для  $\chi_{i3}$

$$\chi_{i3} = a + \frac{(\delta_i - \delta_3)^2}{kT}, \quad (19)$$

где  $\delta$  — параметр растворимости, связанный с плотностью энергии когезии;  $a$  — эмпирическая величина.

В соответствии с очевидным требованием, что добавление второй жидкости должно приводить к растворимости, т. е.  $dT_c/dx_2$  должно быть отрицательно (вблизи ВКТС) или положительно (вблизи НКТС), получаем

$$\frac{dT_c}{dx_2} = \frac{\psi}{(\varepsilon_* + \psi)^2} \{ (\theta_1'' - \theta_1') (1 - \chi_{12}) - \theta_1' \chi_{12} (2\varepsilon_* + 2\psi_1 + \chi_{12} - 1) \} < 0 \quad (20a)$$

$$\frac{dT_c}{dx_2} = (T_k' - T_1) \left\{ 2\chi_{12} + \frac{\varepsilon_* + 2\chi_{12} - \chi_{12}^2}{\varepsilon_*} - \frac{T_1}{T_k} \frac{(1 - \chi_{12})(T_k''/T_k' - 1)}{1 - T_1/T_k''} \right\} > 0 \quad (20b)$$

Разумная оценка коэффициентов в формуле (20a) показывает, что

$$\frac{dT_c}{dx_2} \approx -2(\chi_{12} - 1)(\theta_1'' - \theta_1') - 3\theta_1',$$

т. е.

$$-\frac{dT_c}{dx_2} \approx 10^2 - 10^3,$$

что совпадает с экспериментальными оценками [3]. Так как  $\theta_1' \sim (\delta_1 - \delta_3)^2$ , а  $\theta_1'' \sim (\delta_2 - \delta_3)^2$ , то из соотношения (20a) следует, что

$$\frac{dT_c}{dx_2} = -A(\delta_2 - \delta_3)^2 - B(\delta_1 - \delta_3)^2, \quad (21)$$

где  $A$  и  $B$  — коэффициенты, рассчитываемые по формуле (20a) для конкретной системы (обычно  $A \sim 100$ ,  $B \sim 300$ ). Отсюда ясно, что простейшие соотношения типа  $\delta_1 < \delta_3 < \delta_2$  или  $\min \sum (\delta_i - \delta_3)^2$  могут выполняться только для некоторых систем. Аналогичный анализ может быть проведен в условии (20b).

Таким образом, получены аналитические соотношения, позволяющие качественно и в некоторых случаях полу количественно на основе простейшей информации предсказывать поведение раствора полимера в сложном растворителе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Dev P. C., Palits S. // Makromolek. Chem. A. 1960. V. 128. S. 123; 1973. V. 166. S. 227.
2. Бекетров Е. А. Тройные полимерные системы в растворах. Алма-Ата, 1975. С. 252.
3. Fernandes-Pirola J., Horta A. // Makromolek. Chem. 1981. V. 182. № 6. S. 1705; Makromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1519.
4. Altona F., Smolders C., van der Berg J. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1447; № 6. P. 1491.
5. Scott R. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 3. P. 268.
6. Pouchly J., Patterson D. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 2. P. 574.
7. Horta A. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 3. P. 785.
8. Будров В. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 493.
9. Будров В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 7. С. 951.
10. Flory P. // Disc. Faraday Soc. 1970. V. 49. P. 7; // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 9. P. 1883.
11. Patterson D., Delmas G., Robards J. // Disc. Faraday Soc. 1970. V. 49. P. 98; // Macromolecules. 1978. V. 11. № 3. P. 690.
12. Будров В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л., 1983. С. 256.
13. Wolf B., Blaum G. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1975. V. 13. № 5. P. 1115.
14. Fernandes-Pirola J., Horta A. // Polymer Bull. 1980. V. 3. № 5. P. 273.
15. Nandi A., Sen U., Bhattacharya S., Mandel B. // Europ. Polymer J. 1983. V. 19. № 4. P. 283.

16. Zeeman L., Patterson D. // Macromolecules. 1972. V. 5. № 3. P. 513.  
17. Будтое В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 1. С. 15.  
18. Вшивков С. А., Комонова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2781.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
28.III.1986

**ON PHASE SEPARATION IN THE TRICOMPONENT SYSTEM: POLYMER  
IN THE MIXTURE OF TWO LIQUIDS**

**Budtov V. P.**

**S u m m a r y**

Conditions of spinodal separation of the solution of a polymer in a mixture of two liquids have been analysed using Flory-Huggins thermodynamics and techniques proposed earlier. The obtained analytical expressions for cases of symmetric and acymmetric interactions permitted to derive the conditions of codissolution, to evaluate the precipitation thresholds and to calculate the temperature – composition phase diagrams.