

УДК 541.64:539.199

АССОЦИАЦИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ВЗАИМНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

© 1993 г. В. Н. Кулезнев

Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова
119831 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 27.05.92 г.

На основании представлений об ассоциации макромолекул и зависимости состава ассоциатов от природы исходных компонентов проанализированы экспериментальные факты из области физико-химии полимерных смесей. Проведенный анализ позволил все явления, связанные со взаимным растворением полимеров, представить с единых позиций надмолекулярного структурообразования в однофазных смесях.

Общей и весьма характерной чертой структурных превращений во всякой системе перед наступлением фазового расслаивания типа перехода жидкость–жидкость является нарастание флуктуаций плотности и флуктуаций состава: увеличивается как число флуктуаций, так и их размер. При приближении к точке расслаивания размер флуктуаций становится особенно большим, в связи с чем Я. Френкель назвал их гетерофазными и предложил рассматривать как зародыши новой фазы [1, с. 425 - 465].

Смеси полимеров, в том числе и смеси полимеров в растворе в общем растворителе, также могут претерпевать фазовое расслаивание, т.е. переходить из однофазной системы в двухфазную при изменении состава смеси, концентрации раствора или температуры. Естественно, что при этом происходят существенные структурные изменения в состоянии ассоциации макромолекул в однофазной смеси, приводящие к выделению новой фазы после достижения ассоциатами определенного для данной системы критического размера.

Конкретных количественных данных о структуре ассоциатов в аморфных полимерах практически нет. Экспериментально однозначно установлено лишь то, что в аморфных полимерах существуют места локального уплотнения, и определен наиболее часто встречающийся диапазон размеров таких уплотнений – 1 - 50 нм. Единственное объяснение причин возникновения микрогетерогенности состоит в предположении, что уплотнение есть следствие возникновения локальной упорядоченности элементов структуры (ближний порядок). Учтем два фактора: а) гауссов клубок макромолекулы является весьма рыхлым, так что в объеме изолированного клубка только 1 - 5% объема занято собственно полимером. Макромолекулы сохраняют форму, близкую к форме клубка как в разбавленном растворе, так и в аморфном блоке. Близка к гауссовой и форма макромолекул в частично кристаллических поли-

мерах и в смесях; б) при наличии рыхлых клубков размером 20 - 50 нм в аморфном неполярном полимере имеются уплотнения диаметром обычно намного меньше размера клубка.

С учетом изложенного ассоциат можно условно определить как область ближнего порядка, в которую макромолекула входит не целиком, а лишь отдельными сегментами. Сказанное можно отнести и к расплаву кристаллического полимера, поэтому естественно предположить, что структура ассоциатов в некоторой степени соответствует разупорядоченной кристаллической структуре. Вот почему сегодня уже ни одна модель структуры аморфного полимера не обходится без представлений о наличии ближнего порядка, т.е. о наличии ассоциатов, в структуру которых макромолекула входит отдельными частями [2, с. 29 - 34, и 7, с. 135 - 140].

Несмотря на очевидный характер отмеченного выше, в современных работах по исследованию полимер-полимерных систем почти не учитываются идеи надмолекулярного структурообразования при объяснении экспериментальных результатов. В предлагаемой статье сделана попытка систематизации определенного круга экспериментальных данных, вся совокупность которых подтверждает необходимость принимать во внимание взаимное влияние несовместимых полимеров на ассоциацию макромолекул в гомофазных смесях.

Термодинамические теории взаимного растворения полимеров

Два направления теоретических разработок находят сегодня широкое применение для объяснения закономерностей смешения полимеров.

К первому направлению следует отнести термодинамическую теорию растворов Флори [3], Хаггинса [4] и Скотта [5]. Эти теории рассматривают полимер как бесструктурную совокупность

макромолекул и, следовательно, процесс смешения как распределение одних молекул среди других. Если смешиваются растворы полимеров в общем растворителе, то вопрос сводится к тому, что растворитель действует здесь как простой разбавитель, он не влияет на надмолекулярную структуру полимеров, поскольку наличие такой и не предполагают в этих теориях. Энтропия при смешении бесструктурных жидкостей увеличивается и в соответствии с расчетом Г. Джии $T\Delta S_{cm}$ для низкомолекулярной смеси составляет 1738.6 Дж/дл, а для высокомолекулярной (с ММ компонентов $\sim 10^5$) составляет 1.8 Дж/дл [6]. Таким образом, изменение энтропии очень мало, чтобы внести заметный вклад в отрицательное значение ΔG_{cm} . Отмечают, что изменение $T\Delta S_{cm}$ может быть еще меньше, так как в смеси гибких макромолекул понижается конформационная энтропия из-за присутствия молекул другого полимера [7].

Ко второму направлению развития теории смешения полимеров относятся главным образом две. Это теория Флори, базирующаяся на уравнении состояния жидкости [8], и теория Санчеса [9], базирующаяся на решеточной теории жидкости. Обе теории используют не абсолютные, а приведенные термодинамические параметры, такие как приведенная температура $\tilde{T} = T/T^*$, приведенное давление $\tilde{p} = p/p^*$ и приведенный объем $\tilde{V} = V/V^*$. Здесь параметры, отмеченные звездочкой, являются характеристическими параметрами; их определяют из экспериментальных данных для данного полимера и поэтому значения \tilde{T} , \tilde{p} и \tilde{V} учитывают также и его надмолекулярную структуру.

Расчет изменения термодинамических параметров при смешении полимеров по новой теории был впервые проведен Флори с сотр. [10] на примере смеси полиметилена и полизобутилена. Расчет основывался на экспериментальных данных по определению T^* , p^* , V^* , в том числе и по данным для гомологических рядов соответствующих алканов. Оказалось, что термодинамические параметры мало зависят от температуры (в интервале 25 - 150°C) и при 150°C $\Delta H_{cm} = 10.5$ Дж/100 г, $T\Delta S_{cm} = -22.6$ Дж/100 г и $\Delta G_{cm} = \Delta H_{cm} - T\Delta S_{cm} = -33.1$ Дж/100 г.

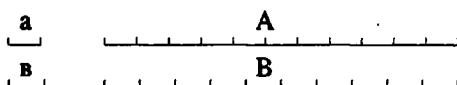


Рис. 1. Схема, показывающая отсутствие комплементарности макромолекул А и Б при фактической комплементарности молекул исходных мономеров а и б. Длина фрагмента а - 10, б - 11, А - 110 (11 · а) и Б - 110 (11 · б).

Отрицательная энтропия смешения и увеличение ближнего порядка

Энтропия есть мера упорядоченности в системе, поэтому следующее из теории Флори уменьшение энтропии при смешении полимеров указывает на рост ближнего порядка при смешении. Рост ближнего порядка или степени ассоциации сегментов, видимо, достаточно велик, чтобы компенсировать увеличение комбинаторной энтропии смешения, рассчитываемой по теории Флори-Хаггинаса-Скотта (ср. приведенные выше расчетные значения $T\Delta S_{cm}$ по Джии и по Флори).

В своих публикациях Флори с сотр. не указывали на рост ассоциации макромолекул при смешении полимеров. В хорошо аргументированном изложении причин фазового разделения в системе полимер-полимер Сперлинг, подводя итоги работам по термодинамике смешения полимеров, пишет: "Новые теории указывают, что нижняя критическая температура смешения характерна для экзотермического смешения и отрицательного значения избыточной энтропии. Последнее обусловлено уплотнением полимеров при смешении" [7, с. 112]. Однако что может быть причиной "уплотнения при смешении" иначе как увеличение ближнего порядка? Особенно в случае неполярных полимеров типа полизобутилена и полистирила в аморфном состоянии.

Увеличение степени ассоциации молекул в однофазной смеси несовместимых полимеров в области, близкой к расслаиванию, означает ассоциацию одинаковых молекул. Это видно из схемы на рис. 1. Небольшое различие в химической структуре молекул мономеров (рис. 1а) не препятствует образованию ими смешанных ассоциатов, т.е. плотной укладке разнородных молекул. В жидком состоянии такие мономеры могут образовать идеальную смесь, подчиняющуюся закону Рауля. Эти же мономеры, соединенные в макромолекулу (*n*-мер), ясно демонстрируют "идею нониуса": малые изменения в структуре, накапливаясь по длине *n*-мера, лишают макромолекулы геометрического подобия – комплементарности.

Постулируемое в ряде работ уменьшение конформационной энтропии при смешении полимеров может быть лишь результатом сегрегации макромолекул в смеси, поскольку обычные ограничения конформаций макромолекулярного клубка существуют и в индивидуальном полимере в виде хорошо известного эффекта исключенного объема.

Плотность смесей полимеров

Данные по плотности смесей полимеров (рис. 2) подтверждают уплотнение при смешении на примере смеси ПС-ПММА [11]. Уплотнение характерно лишь для равновесной системы. Если смесь в виде пленок из раствора получали при температуре ниже T_c , то равновесие не достига-

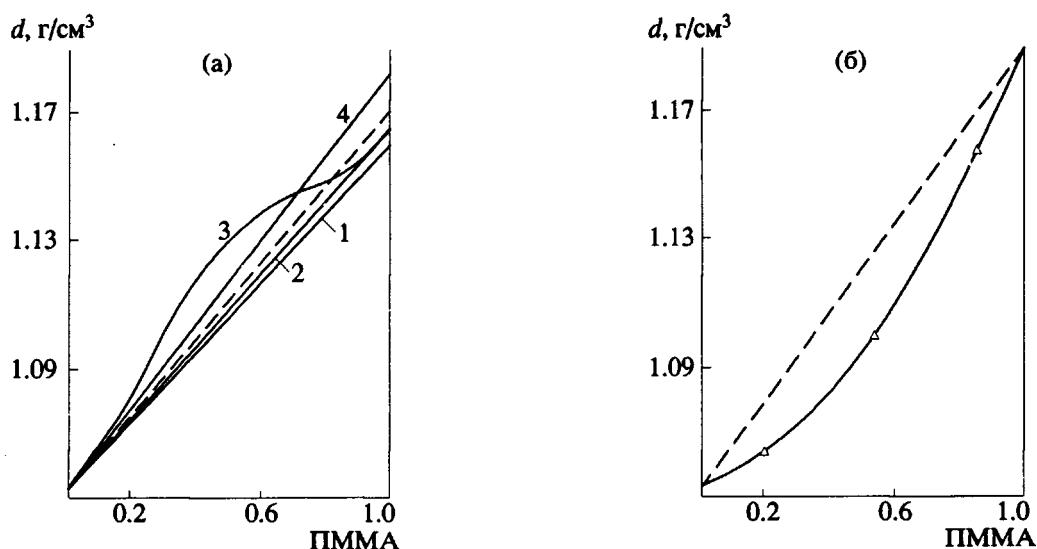


Рис. 2. Зависимость плотности от состава пленок из смесей ПММА-ПС, полученных из раствора (а) и смешением на вальцах при 130°C (б). Штриховая линия – аддитивная зависимость. а: температура исходного раствора 24 и 60 (1), 80 (2) и 100°C (3). 4 – то же, что и 1, но пленка прогрета 150 ч при 130°C.

ется и плотность меняется аддитивно с составом; если смесь получают на вальцах смешением расплавов, то принудительное взаимное диспергирование молекул, а также разрыхление межфазного слоя приводят к снижению плотности (рис. 2б). Уплотнение же наблюдается у смесей, полученных в равновесных условиях при медленном удалении растворителя выше T_c , когда реализуется возможность повышенной ассоциации одинаковых молекул даже при наличии двухфазной структуры.

Светорассеяние в растворах смесей полимеров

Прямыми подтверждениями повышенной ассоциации в однофазной смеси несовместимых полимеров являются данные по рассеянию света [12 - 14]. Здесь, во-первых, отметим уменьшение второго вироального коэффициента данного полимера при добавлении в систему другого полимера. Для определения A_2 была применена идея “полимерного растворителя”. Так, для ПС в качестве растворителя был взят не толуол, а раствор ПИБ в толуоле. Поскольку показатели преломления толуола и ПИБ практически равны, присутствие ПИБ и его структурные превращения не отражаются в величине светорассеяния. Меняя концентрацию ПС в полимерном растворителе, можно в строгом соответствии с теорией разбавленных растворов рассчитать и A_2 и характеристическую асимметрию рассеяния, которая является мерой размеров молекулярного клубка. Значения $(A_2)_{\text{ПС}}$ и $[Z]_{\text{ПС}}$ можно определить в полимерных растворителях, отличающихся концентрацией ПИБ. Появляется уникальная возможность найти A_2 и $[Z]$ для ПС в растворе, являющемся концентрированным по отношению к ПИБ.

Из рис. За видно, что с ростом концентрации ПИБ значение $(A_2)_{\text{ПС}}$ уменьшается во много раз, приближаясь к нулю, что характерно для растворов в очень плохом растворителе.

Можно сделать поэтому экспериментально обоснованный вывод о том, что второй полимер является как бы плохим растворителем для первого. Хорошо известно увеличение степени ассоциации в растворе полимеров при переходе к плохому растворителю [15, с. 436].

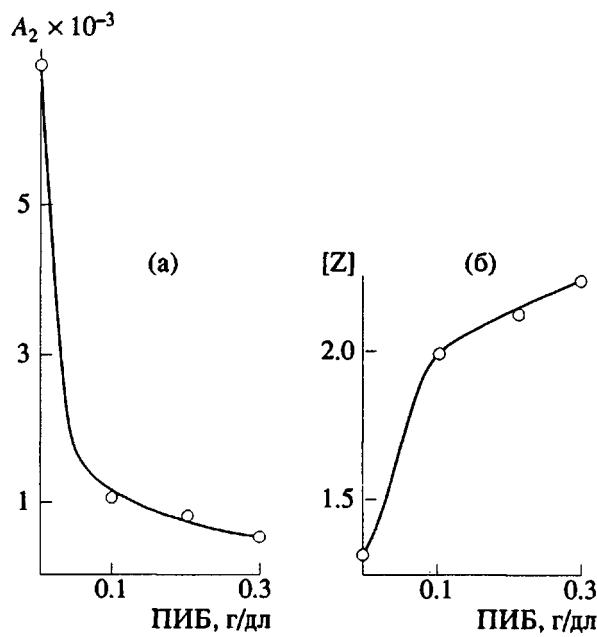


Рис. 3. Зависимость второго вироального коэффициента A_2 (а) и характеристической асимметрии светорассеяния $[Z]$ (б) от концентрации ПИБ в “полимерном растворителе”.

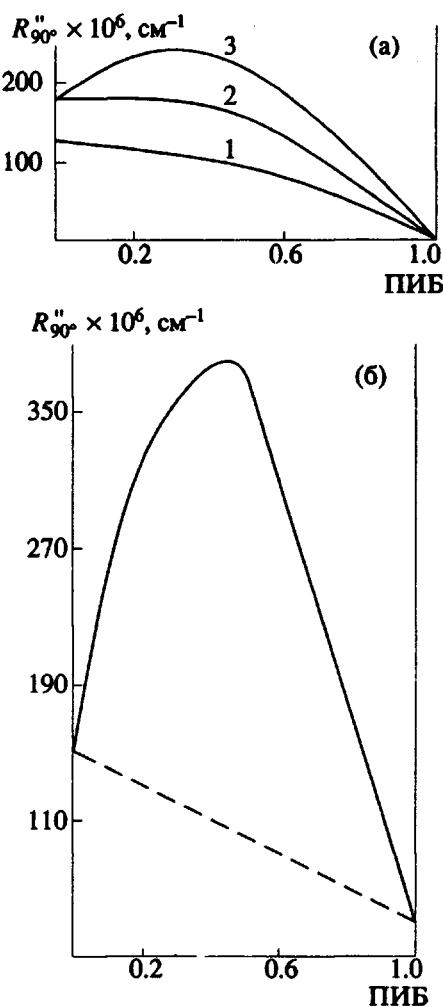


Рис. 4. Зависимость интенсивности светорассеяния от содержания ПИБ в смеси с ПС в толуольном растворе (а) и в растворе в хлороформе при общей концентрации 1.8% (б). а – общая концентрация смеси 0.2 (1); 0.4 (2) и 0.6 г/дл (3).

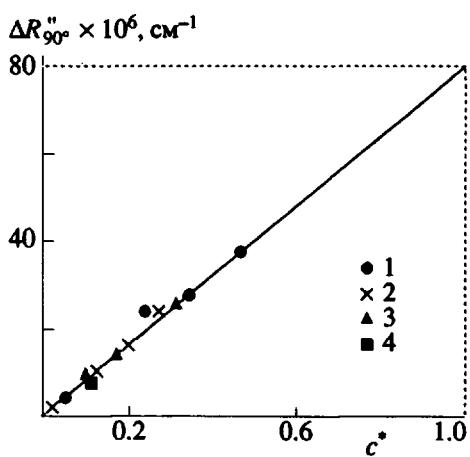


Рис. 5. Зависимость избыточного рассеяния света полистиролом в смеси с ПИБ от приведенной концентрации c^* при $M_{\text{ПС}} \times 10^{-5} = 5.5$ (1); 2.2 (2); 1.2 (3) и 0.65 (4).

Из того же рис. 3 видно, что $[Z]_{\text{ПС}}$ увеличивается с повышением концентрации ПИБ, хотя молекулярная масса практически не меняется. Рост $[Z]_{\text{ПС}}$ означает увеличение размеров клубка, точнее указывает на некоторое разворачивание клубка, что в свою очередь можно рассматривать как начальную стадию процесса ассоциации (взаимопроникновение клубков).

Развитие ассоциации макромолекул с повышением концентрации раствора экспериментально прямо подтверждается ростом интенсивности светорассеяния $(R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ в растворе смеси с ПИБ (рис. 4а). Видно, что в толуольном растворе смеси ПС–ПИБ, где рассеивает свет только ПС, значение $(R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ проходит через максимум; это, очевидно, является следствием сегрегации макромолекул ПС. В растворителе с другим показателем преломления, где свет рассеивают оба полимера, интенсивность светорассеяния очень высока (рис. 4б).

Повышенное светорассеяние в смесях органических жидкостей является, как известно, однозначным указанием на увеличение ассоциации молекул в системе [16, с. 21].

Избыточная ассоциация макромолекул ПС, приводящая в конечном итоге к фазовому расслаиванию раствора, развивается в интервале между c_1 и c_2 . Здесь c_1 – концентрация, соответствующая плотной упаковке молекулярных клубков в растворе, т.е. концентрация начала ассоциации, определяемая как начало появления отклонений $(R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ от значений, рассчитанных по теории разбавленных растворов, а c_2 – концентрация, при которой начинается расслаивание. В момент расслаивания размер гетерофазных флюктуаций должен достичь определенной величины, чтобы обеспечить фазовый переход жидкость–жидкость. Размер этот скорее всего определяется химическим составом системы, а также температурой и давлением как внешними параметрами. На рис. 5 приведена зависимость светорассеяния $(\Delta R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ от приведенной концентрации c^* [17]. Величина $(\Delta R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ – разность между максимальным значением $(R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ в смеси и аддитивным значением, т.е. $(\Delta R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ есть то избыточное светорассеяние, которое обусловлено избыточной ассоциацией ПС в присутствии ПИБ. Здесь $c^* = (c - c_1)/(c_2 - c_1)$ показывает концентрацию ПС в долях от общего концентрационного интервала, в котором происходит избыточная ассоциация, т.е. в долях от интервала $(c_2 - c_1)$. Из рис. 5 видно, что независимо от молекулярной массы ПС величина $(\Delta R''_{90^\circ})_{\text{ПС}}$ нарастает линейно и

одинаково для всех фракций ПС, хотя значения c_2 могут при этом различаться в несколько раз. Как можно судить по данным светорассеяния, ассоциация начинается для каждой фракции при концентрации c_1 и оканчивается при c_2 , характерной для каждой фракции, достигая при этом одной и той же величины ассоциатов (одно и то же значение $(\Delta R''_{90^\circ})_{\text{ПС}} = 80 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$), т.е. расслоение в точке c_2 (возникновение границы раздела фаз) происходит при определенном, характерном для данного полимера размере ассоциата.

Структурирование (вулканизация) растворов смесей полимеров

Указанием на повышенную ассоциацию в полимер-полимерной системе являются некоторые закономерности химического структурирования – вулканизации смесей растворов полимеров. В качестве примера была выбрана система ПС–полиизопрен (НК) [18]. Бензольные растворы смесей полимеров содержали окислительно-восстановительную систему (пероксид бензоила–олеат железа–бензоин), активно структурирующую НК в растворе при 25°C. Моментом завершения структурирования считали образование геля – потерю текучести раствора. Структурируется только раствор НК; в растворе ПС в присутствии вулканизующей системы вязкость не меняется в течение 1 сут. Время структурирования раствора зависит от концентрации полимера (обычно это 1 - 5 ч). Оказалось, что раствор НК с концентрацией 1.5% не структурируется даже в течение 1 сут. В то же время раствор равновесовой смеси НК : ПС с общей концентрацией полимеров в растворе 3% структурируется в течение немногим более 2 ч. Однако же очевидно, что при указанном содержании компонентов и 3%-ной общей концентрации раствора парциальная концентрация НК составляет также 1.5%. Если раствор при этом структурируется и образуется единая сетка геля, то значит даже в этой однофазной, нерасслоившейся смеси ассоциаты НК достаточно плотны и анизометричны, что обеспечивает их взаимный контакт и образование единой сетки геля во всем объеме раствора. Аналогичной является картина при вулканизации раствора НК : ПС = 2 : 8 с общей концентрацией раствора 3.28%. Раствор структурируется за 6 - 6.5 ч. Парциальная концентрация НК при этом всего 0.55%, но раствор одного НК (без ПС) при такой концентрации не структурируется вовсе. Еще более сильно разбавленные растворы НК с концентрацией 0.3% также не образуют гель и снова при добавлении раствора ПС (0.3 - 0.5%) происходит структурирование раствора в целом. В смеси полимеров даже при таких малых концентрациях возникает единая сетка химических связей! Поскольку ПС в построении сетки прямо не участвует, указанное

явление можно объяснить только увеличением степени ассоциации НК в присутствии ПС.

Приведенные выше данные хорошо подтверждаются результатами исследования межмолекулярных (межполимерных) химических реакций в смеси поли-1,1,2-трихлорбутадиена в ПС в растворе [19]. Реакция типа Фриделя–Крафтса в данном случае обеспечивает химическое взаимодействие разнородных макромолекул и, как оказалось, возникновение межполимерных химических сшивок зависит от термодинамического качества растворителя. Так, в ходе межполимерной реакции в хороших растворителях при исходной концентрации смеси полимеров, соответствующей однократному заполнению раствора макромолекулярными клубками, образуются полностью растворимые интерполимеры. В тех же условиях в плохих растворителях, где макромолекулы каждого полимера находятся в состоянии повышенной ассоциации, происходит гелеобразование. Для достижения точки гелеобразования в хороших растворителях нужна концентрация в 10 раз больше, чем порог перекрывания клубков [19].

Результаты химической вулканизации (сшивания) растворов смесей полимеров показывают, что образование сетки геля в растворе происходит лишь при определенной степени ассоциации однородных макромолекул. Необходимая степень ассоциации достигается ухудшением термодинамического качества растворителя, что обеспечивают как подбором соответствующего низкомолекулярного растворителя, так и добавлением несовместимого второго полимера.

Распад ассоциатов в смесях полимеров под действием напряжения сдвига

При рассмотрении критических явлений, например при расслаивании жидких смесей, образование новой фазы рассматривают как результат роста размеров флуктуаций плотности или флуктуаций концентрации. Среди отечественных учёных переход жидкость–жидкость как следствие роста флуктуаций еще в однофазной области рассматривали Френкель [1] и Семенченко [40]. Не составляют исключения и полимер-полимерные системы, однако здесь флуктуации концентрации могут достигать гигантских размеров (сотни ангстрем), когда они приобретают некоторые свойства новой фазы – капель микроэмulsion.

На рис. 6 показано изменение оптической плотности смеси полимеров при изменении концентрации раствора. Первоначальное увеличение оптической плотности указывает на появление в растворе стабильных во времени неоднородностей. Если концентрация увеличивается, на кривой появляется второй перегиб, и система становится неустойчивой, быстро расслаивающейся. Первый перегиб соответствует бинодали на фазовой диаграмме, а второй – спинодали.

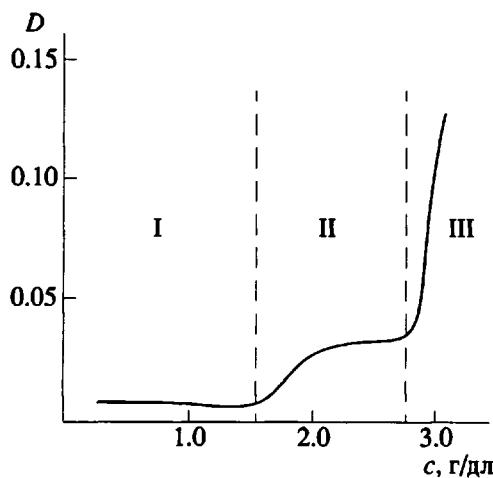


Рис. 6. Концентрационная зависимость оптической плотности растворов равномассовой смеси полизопрена с ПС в CCl_4 . Пояснения в тексте.

В промежутке системы по структуре является стабильной микроэмulsionью с размером частиц 60 - 80 нм. Учитывая неполное фазовое разделение в области, близкой к критической, а также большое содержание растворителя в объеме частиц, следует думать, что число макромолекул в каждой частице невелико. Возникшие новообразования являются фактически ассоциатами макромолекул, зародышами новой фазы, они по структуре промежуточны между гетерофазными (по Френкелю) флуктуациями концентрации и частицами новой фазы.

Подтверждение двойственной природы мицрочастиц, существующих в интервале между бинодалью и спинодалью, можно получить в опытах по влиянию напряжения сдвига на оптическую плотность системы. Под влиянием напряжения сдвига концентрация начального помутнения (точка первого перегиба на кривой рис. 6) увеличивается и приближается к концентрации быстрого расслаивания (точка второго перегиба), т.е. уменьшается область II на рис. 6. Зако-

номерность роста концентрации расслаивания показана на рис. 7 [20]. Видно, что переход из двухфазного в однофазное состояние под действием напряжения сдвига возможен лишь в определенной области концентраций, соответствующей области II на рис. 6, когда частицы дисперсной фазы являются по-существу гетерофазными флуктуациями плотности или ассоциатами макромолекул. Полностью сформированные капли новой фазы (область III на рис. 6) под действием напряжения сдвига дробятся на более мелкие, но система не переходит в однофазную: в этом принципиальное отличие двух типов структур расслоившейся смеси полимеров.

Нарушение регулярности макромолекул в результате сополимеризации и ее влияние на взаимную растворимость полимеров

Идея комплементарности или, в данном случае, геометрического подобия структуры молекул полимеров как основного условия их совместимости приводит к выводу о большей вероятности совместимых пар среди сополимеров, чем среди гомополимеров. Действительно, статистические сополимеры, несмотря на определенную композиционную неоднородность и даже наличие микроблоков одинаковых звеньев, по структуре гораздо менее упорядочены, чем гомополимеры. На это указывает и неспособность статистических сополимеров к образованию кристаллических структур, если соотношение мономеров в их структуре близко к среднему. Очевидно, что и в аморфном состоянии ближний порядок в сополимерах выражен в меньшей степени, чем в гомополимерах. Чем менее упорядочены ассоциаты в исходных сополимерах, тем вероятнее образование смешанных ассоциатов при смешении. Ни ПС, ни ПАН не совместимы в отдельности с ПММА, однако статистический сополимер стирола и акрилонитрила смешивается с ПММА в широкой области составов. Также ПВХ несовместим с ПЭ и с ПВА, но совместим с сополимером этилена и винилацетата в определенной области составов сополимера [21].

На общий характер отмеченной закономерности указывают работы Караба и МакНайта [22, с. 67 - 75], а также работа Краузе [41]. В развитых ими представлениях параметр взаимодействия χ_{cm} в смеси гомополимера А и сополимера (B_xC_{1-x}) равен

$$\chi_{cm} = \chi_{AB} + (1-x)\chi_{AC} - x(1-x)\chi_{BC}. \quad (1)$$

Здесь x – доля мономера В в сополимере.

Для уравнения (1) характерно наличие третьего члена, являющегося отрицательной величиной, поскольку вероятнее всего $\chi_{BC} > 0$, так как гомополимеры В и С несовместимы. Это означает, что при определенном составе сополимера и составе смеси может оказаться, что $\chi_{cm} < 0$ даже при $\chi_{AB} > 0$ и $\chi_{AC} > 0$, и смесь окажется однофазной.

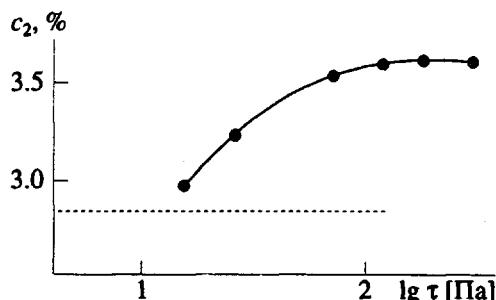


Рис. 7. Зависимость критической концентрации расслаивания c_2 от напряжения сдвига. Штриховая линия – величина c_2 в отсутствие напряжения сдвига. Раствор равномассовой смеси ПИ : ПС в толуоле.

С точки зрения требования комплементарности, чем больше разница в химической природе звеньев В и С, тем менее совершенным окажется ближний порядок в фазе сополимера B_xC_{1-x} , тем меньше будет абсолютная величина $|T\Delta S_{cm}|$. В то же время, чем больше разница в химической природе звеньев В и С, тем больше χ_{BC} и больше отрицательный вклад третьего члена в формуле (1).

Влияние добавок (третьего компонента) на совместимость полимеров

В последнее время под влиянием добавок на совместимость полимеров принято понимать влияние компатибилизаторов или межфазных добавок, действующих по принципу ПАВ, обеспечивающих взаимодиспергирование полимеров при получении смеси, а также повышающих стабильность полимер-полимерной эмульсии. Мы же в этом разделе рассматриваем влияние третьего компонента на истинную взаимную растворимость полимеров, т.е. на их термодинамическую совместимость.

Раньше всего и наиболее отчетливо влияние третьего компонента на совместимость смеси полимеров было обнаружено при изучении растворов смесей полимеров. Расчет критических параметров смешения, т.е. пределов совместимости полимеров по теории Флори-Хаггинаса-Скотта, давал одинаковые значения для растворов смеси в разных растворителях, тогда как в действительности совместимость существенно зависела от природы растворителя. Оказалось, что критическая концентрация раствора смеси полимеров, при которой происходит расслаивание, увеличивается при переходе к "хорошему" растворителю, обладающему более высоким термодинамическим сродством к полимерным компонентам смеси [23]. Например, критическая концентрация, при которой происходит расслаивание раствора смеси ПС и ПММА увеличивается с 5.6 до 9.9 г/дл, при замене растворителя бутилацетата на хлороформ.

С точки зрения состояния ассоциации макромолекул в смесях полимеров, когда ассоциация (плотная укладка) возможна прежде всего между одинаковыми макромолекулами, природа растворителя влияет на совместимость именно путем воздействия на степень ассоциации. Так, в растворителе с малым термодинамическим сродством к полимеру, последний образует наиболее плотные ассоциаты, поскольку контакты полимер-полимер в плохом растворителе более предпочтительны, чем контакты полимер-растворитель. При добавлении второго полимера, несовместимого с первым, контакты макромолекул одинаковой химической природы становятся еще более предпочтительными и это, естественно, ведет к росту степени их ассоциации. Такой раствор расплаивается при более низкой общей концентрации, т.е. область существования однофазных

растворов сужается в отличие от растворов в термодинамически хорошем растворителе.

Здесь уместно вспомнить результаты работ Фрисман [24, 25], подтверждающие наличие сильной сольватации макромолекул полимера молекулами растворителя. В этих работах измеряли динамическое двойное лучепреломление в растворах полихлоропрена, ПС, ПИБ и других полимеров в различных растворителях. Оказалось, что сегментная оптическая анизотропия указанных полимеров зависит от типа растворителя. Величина оптической анизотропии определяется, помимо прочего, наличием ближнего ориентационного порядка в растворах полимеров, который возникает как результат сольватации молекулами растворителя молекул полимера. На рис. 8 показана зависимость $A = (\alpha_1 - \alpha_2)/(\beta_1 - \beta_2)$ от характеристической вязкости фракции полимера в том или ином растворителе. Здесь $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — мера оптической анизотропии, вносимой ориентированными молекулами растворителя, а $(\beta_1 - \beta_2)$ — мера поляризуемости молекул растворителя, тогда A является мерой взаимной ориентации сегмента макромолекулы и молекул растворителя. На рис. 8 видно, что ориентационная упорядоченность сольватного слоя вокруг сегмента увеличивается с ростом $[\eta]$, т.е. с улучшением качества растворителя.

Полученные результаты подтверждают данное выше объяснение: чем лучше качество растворителя по отношению к данному полимеру, тем больше сольвированы его макромолекулы и тем меньше степень ассоциации макромолекул, а следовательно, больше совместимость полимеров.

Ярко проявляется влияние природы растворителя и на свойства растворов привитых и блок-сополимеров, где подбором природы растворителя можно настолько сильно изменить состояние ассоциации блоков макромолекул, что решающим образом изменится и фазовая морфология, при-

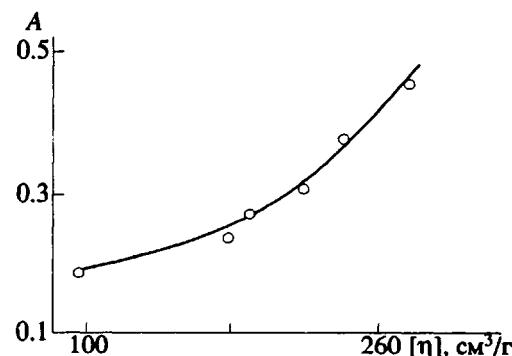


Рис. 8. Взаимная ориентация молекул ПИБ и растворителя $A = (\alpha_1 - \alpha_2)/(\beta_1 - \beta_2)$ в зависимости от характеристической вязкости фракции [24]. Рост $[\eta]$ указывает на улучшение качества растворителя.

чем макрорасслаивание не происходит из-за химической связности сосуществующих фаз [26, с. 131 - 132].

Экспериментальные факты по влиянию природы растворителя на взаимодействие полимер-полимер в растворе могут порой вызвать удивление, демонстрируя высокую чувствительность совместимости к незначительному изменению природы растворителя. Так, равновесовая смесь ПС : ПММА расслаивается при концентрации смеси 9% в бензольном растворе, но если вместо криоскопического использовать бензол марки ч. д. а., то расслаивание не наступает до концентрации выше 10% [27].

Если растворитель влияет на совместимость полимеров посредством избирательной сольватации макромолекул, которая в свою очередь приводит к изменению их степени ассоциации, то аналогичный эффект должен проявляться и при введении сольватирующих добавок в растворы

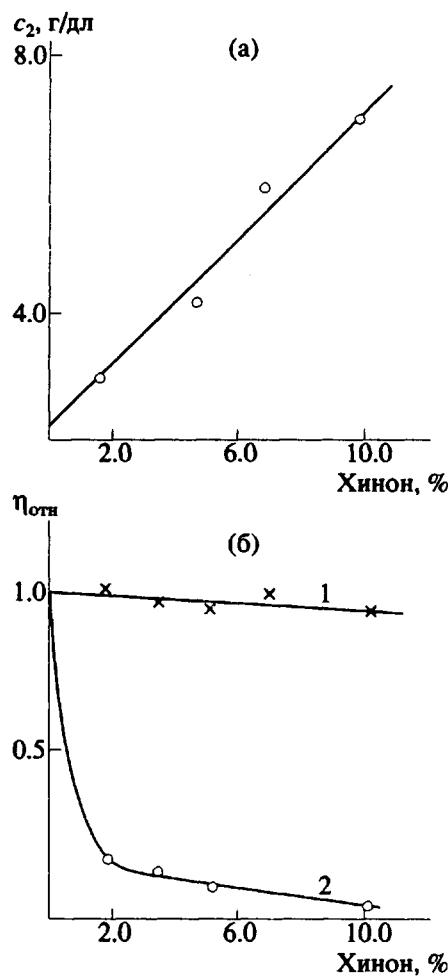


Рис. 9. Зависимость критической концентрации расслаивания c_2 бензольного раствора равномассовой смеси ПС : ПИ (а) и относительной вязкости 3%-ных бензольных растворов ПС (1) и ПИ (2) (б) от количества введенного хинона (в процентах от массы полимера).

полимеров и их смесей. Эффект добавок и избирательной сольватации ими макромолекул лишь определенной химической природы был показан в работе [28]. Здесь в качестве объектов исследования были выбраны неполярные полимеры, такие как цис-полиизопрен (ПИ), цис-полибутадиен (ПБ), бутадиен-стирольный сополимер (70 : 30) (БСК) и ПС. Исследовали влияние хинона на вязкость бензольных растворов указанных полимеров и на совместимость ПИ и ПС в растворе. Было показано отсутствие химического взаимодействия хинона с полимерами (отсутствие фотодеструкции) в условиях эксперимента. И вместе с тем обнаружилось сильное воздействие хинона как на совместимость ПС с ПИ, так и собственно на вязкость раствора ПИ (рис. 9). Концентрация расслаивания возрастает в несколько раз (рис. 9а). Введение хинона существенно понижает вязкость раствора ПИ и не влияет на вязкость раствора ПС. Указанный эффект можно объяснить именно селективной сольватацией макромолекул ПИ молекулами хинона, поскольку природа растворителя в целом (бензол) не могла измениться при введении в раствор до 0.3% хинона (что в 3%-ном растворе ПИ соответствовало содержанию хинона 10% в расчете на полимер). Характерно также, что хинон меньше сольватирует натуральный каучук, хотя это тот же цис-полиизопрен и практически не сольватирует ПБ или БСК (при наличии в них двойных связей), о чем также можно судить по изменению вязкости растворов.

Приведенные выше факты показывают взаимосвязь сольватирующего действия добавки и способности ее понижать степень ассоциации макромолекул (резкое уменьшение вязкости) с повышением совместимости полимеров. В этой связи заметим, что и другие авторы указывали на возможность разрушения узлов флуктуационной сетки полимеров в растворе "по сорбционному механизму" [29].

Опубликованы и другие, более систематические результаты работ по исследованию действия низкомолекулярных добавок на совместимость полимеров в растворе. В работе [27] было исследовано влияние 23 различных веществ на совместимость (предел расслаивания) ПС и ПММА в бензольном растворе. Исследовали действие спиртов, кетонов, жирных кислот, сложных эфиров, аминов и т.д. Оказалось, что только диметиланилин, гептиловый и амиловый спирты полностью устраняют расслаивание 9%-ных бензольных растворов смесей полимеров. В этом отношении характерен ряд спиртов: пропиловый спирт почти не влияет на расслаивание, амиловый устраниет расслаивание, но раствор заметно опалесцирует, а гептиловый спирт устраниет расслаивание полностью, и раствор становится совершенно прозрачным. Некоторые добавки, наоборот, ускоряют расслаивание и повышают мутность системы.

Ни одна из добавок, исследованных в работе [27] и эффективных в смеси ПММА–ПС, не повышает совместимость ПИ и ПС в растворе [28], что также указывает на высокую избирательность эффекта сольватации макромолекул.

Определенный, хотя и небольшой эффект повышения взаимной растворимости полимеров достигается введением третьего полимера [12, с. 72 - 75]. Так, в смеси ПБ с ПИБ и ПС в 4%-ном растворе в хлороформе предел растворимости (точка помутнения) ПИБ в ПС, как и в ПБ, равен 1.4%, а растворимость ПБ в ПС и ПИБ соответственно 9.9 и 2.4%. В то же время растворимость ПИБ в смеси ПБ : ПС = 75 : 25 составляет 13%. Аналогичная картина наблюдается и в растворе смеси ПИБ–ПИ–ПС. Можно думать, что этот эффект обусловлен нарушением структуры ассоциатов каждого полимера в растворе за счет случайного (статистического) вхождения в структуру ассоциата некомплементарных молекул двух других полимеров смеси.

Повышение совместимости полимеров в присутствии добавок возможно не только на уровне макромолекул, но и на уровне сегментов. Речь идет о межфазном слое (МФС) в полимер-полимерных системах, возникающем в результате сегментальной взаиморастворимости контактирующих полимеров. Здесь в качестве модифицирующих добавок могут выступать пластификаторы. Так, в работе [30] была исследована зависимость адгезионной прочности соединений (склеек) каучуков СКИ-3 и СКН-40 от содержания пластификаторов. В качестве последних были выбраны вазелиновое масло (хорошо совмещается с СКИ-3), диметилфталат (хорошо совмещается с СКН-40) и фракция продуктов пиролиза нефти, так называемое "зеленое масло" с высоким содержанием ароматических веществ, хорошо совмещающееся с обоими каучуками. Склейки были изготовлены при комнатной температуре в течение времени, достаточного для достижения предельной величины адгезионной прочности. В этих условиях СКН-40 является более вязким и высокомодульным по сравнению со СКИ-3, и следовало ожидать, что введение пластификатора в СКН-40 обеспечит лучшее формование адгезионного шва и повысит прочность склейки. Однако эксперимент показал обратное явление. Введение до 20% пластификатора в СКН-40 совершенно не меняло усилие расслаивания, если в СКИ-3 пластификатор не был предварительно введен. В то же время введение любого пластификатора в СКИ-3 увеличивает усилие расслаивания, даже если в СКИ-3 содержится диметилфталат (в количестве до 5%), а в СКН-40 пластификатора не было вовсе.

Указанный эффект можно объяснить с учетом уже отмеченной выше неупорядоченной структуры ассоциатов молекул статистических сополимеров. Введение пластификаторов в высокорегулярный СКИ-3 путем смешения на вальцах нарушает упо-

рядоченность ассоциатов в этом регулярном полимере и увеличивает сегментальную взаиморастворимость в МФС контактирующих полимеров.

Таким образом, вероятно, следует говорить и о новой специфике действия пластификаторов на смесь полимеров в отсутствие растворителя. Пластификатор, как известно, распределяется в гетерофазной смеси неравномерно. Он перераспределяется между фазами в соответствии с термодинамическим средством к каждому полимеру [12]. Отсюда и неодинаковое изменение вязкости и модулей каждой фазы. Но кроме того, уже малые количества пластификаторов могут менять также и термодинамическую совместимость полимеров. Это не есть просто эффект разбавления полимеров, это эффект, обусловленный способностью некоторых веществ, в том числе и пластификаторов, селективно сольватировать молекулы смешиваемых полимеров, нарушая ближний порядок в ассоциатах. Нарушение надмолекулярной упорядоченности вызывает повышение взаимной растворимости полимеров, в том числе и сегментальной растворимости в МФС. В свою очередь это должно существенно изменить комплекс механических свойств.

Здесь можно также отметить интересные результаты расчета с применением метода статистической термодинамики по распределению блок-сополимеров в двухфазной смеси гомополимеров [21]. Широко известно, что блок-сополимер типа А–В распределяется на границе раздела фаз, входя в состав МФС так, что блоки А оказываются в фазе А, а блоки В – в фазе В. Это приводит в том числе к снижению межфазного напряжения и соответственно к увеличению толщины МФС. В работе [21] показано, что аналогичный эффект наблюдается и в случае блок-сополимера X–Y, когда блоки X и Y имеют сильно отрицательное взаимодействие с макромолекулами А и В в соответствующих фазах. Блок-сополимер X–Y в данном случае, как и блок-сополимер А–В, мигрирует в МФС, увеличивая его толщину и понижая межфазное напряжение. Это тоже может приводить к разрушению ассоциатов типа А–А и В–В в пределах МФС. Слой, в котором распределяются молекулы блок-сополимера, может достигать толщины до 2000 Å [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молекулярный механизм фазовых переходов в жидкостях сложен и его истолкование часто является умозрительным. Тем более сложно понять, что происходит при смешении или расслаивании жидкостей высокомолекулярных, каковыми являются полимеры. Однако основа нашего мышления всегда – моделирование (физическое, математическое и т.п.), и именно модельное представление изучаемых явлений позволяет что-то понять или предсказать. Большое число и разно-

образие моделей надмолекулярной структуры аморфных полимеров свидетельствует о том, что уровень наших знаний в этой области недостаточно высок для того, чтобы из всех моделей выбрать одну – наиболее адекватную. И вместе с тем является неоправданным высокомерное отрицание полезности таких моделей только из-за невозможности на сегодня их математического описания.

Представляется полезным и развитие представлений о молекулярной модели смеси полимеров и об изменении надмолекулярной структуры ее при фазовых переходах. В таком плане идея комплементарности или степени комплементарности макромолекул, необходимой для образования однофазной смеси, представляется плодотворной. Однако идея эта в литературе практически не обсуждается. Современные теории смесей полимеров наряду с вкладом энталпии и комбинаториальной энтропии вводят дополнительный член в уравнение $\Delta G_{\text{см}} = f(T)$, отражающий вклад так называемого свободного объема. Последний с позиций указанных теорий объясняет все, в том числе и наличие НКТС или совместно НКТС и ВКТС в смеси полимеров. Это очень четко сформулировано во введении к статье Караба и Мак-Найта [32]: “Вклад свободного объема растет с температурой и это обуславливает расслаивание с ростом температуры, поскольку вклад свободного объема является положительным”. Очевидно, что такие представления не могут быть достаточными для широкого круга физикохимиков, и особенно технологов, перед которыми стоит задача создания новых полимер-полимерных систем и новых смесевых материалов на их основе.

Приведенные в настоящей статье экспериментальные факты позволяют представить себе достаточно полно картину молекулярных перегруппировок при изменении состояния смеси полимеров. Ниже кратко перечислено несколько недавно опубликованных экспериментальных фактов или теоретических представлений, которые могут быть представлены как результат изменений надмолекулярной структуры в смеси полимеров.

Прямое обнаружение ассоциатов макромолекул в однофазных смесях. Такие работы можно цитировать начиная с Мацю с сотр. [33] и вплоть до Стейна с сотр. [34]. В первой работе обнаружено наличие микронеоднородностей размером до 10 нм в однофазной смеси ПВХ : СКН-40 = 100 : 15 (в смеси один максимум механических потерь), а во второй методом ЯМР обнаружены микронеоднородности размером более 3 нм, содержащие одинаковые молекулы, в смеси полиметилстиrola и поли-2,6-диметилфениленоксида. Последняя смесь также имеет одно значение T_c , т.е. полимеры в этой области составов и температур совместимы.

Зависимость совместимости от регулярности макромолекул. В работе Стейна с сотр. [35], до-

ложенной на конференции ИЮПАК в Монреале в 1990 г., отмечено: “Взаиморастворимость аморфных виниловых полимеров зависит от молекулярного веса и тактичности компонентов смеси. Смещение фазовой диаграммы смеси ПС–поливинилметиловый эфир (ПВМЭ) наблюдается в результате изменения тактичности ПВМЭ, отражающее понижение взаиморастворимости для ПВМЭ с большей изотактичностью”. Очевидно, что чем больше регулярность макромолекул, тем больше их склонность к образованию ассоциатов из одинаковых макромолекул. Чем больше регулярность, тем менее вероятна комплементарность (рис. 1) и тем меньше взаиморастворимость.

Зависимость энталпии смешения от комплементарности макромолекул в смеси. Исследовали смесь полиэтиленоксида и ПВМЭ и обнаружили, что энергия водородной связи, возникающей между эфирной группой и гидроксилом смешиаемых макромолекул, существенно зависит от того, расположены функциональные группы в главной цепи или в боковых заместителях. Когда группы в главной цепи, взаимодействие больше. Подчеркнем, что химический состав самих групп при этом один и тот же [36].

Ускорение зародышеобразования при кристаллизации. Есть немало экспериментальных фактов, которые прямо указывают на увеличение степени ассоциации макромолекул одного полимера в присутствии другого, действующего на первый по существу как плохой растворитель. Приведем лишь один пример. В определенных соотношениях компонентов в смеси ПЭО кристаллизуется в матрице ПММА [37], при этом валовая скорость кристаллизации ПЭО естественно снижается из-за высокой вязкости среды ПММА и эффекта разбавления системы сегментами ПММА. Однако скорость нуклеации (а значит, степень ассоциации, размер ассоциатов) ПЭО существенно возрастает под влиянием ПММА; более того, концентрация зародышей кристаллов увеличивается с повышением содержания аморфного компонента. Ясно, что увеличение скорости нуклеации, отмеченное в работе [37], есть следствие большей степени ассоциации, роста числа, размера и плотности ассоциатов.

Попытки фактического учета ассоциации макромолекул в существующих термодинамических теориях. Они направлены на получение концентрационной зависимости параметра χ , что более надежно оценивает совместимость полимеров в растворе. Ясно, что с ростом концентрации раствора меняется и надмолекулярная структура его, в частности увеличивается степень ассоциации.

В недавних работах Санчеса (например, работа [38]) введено разделение смешиемых сегментов на обычные и “активные”. Последние более сильно взаимодействуют друг с другом по

сравнению с "обычными". Мы можем вполне логично рассматривать "активные" сегменты как те, которые входят в ассоциат, где уровень специфических межмолекулярных взаимодействий в силу повышенной (локальной) плотности упаковки выше, чем в остальной массе смеси. Автор указывает, что до сих пор не учитывали энтропийный компонент этих специфических взаимодействий. По его мнению "учет специфических взаимодействий и связанного с ними энтропийного эффекта дает возможность существенно улучшить решеточную модель жидкости". Именно различие в энтропийном эффекте взаимодействия "активных" и обычных сегментов в первую очередь отражает разную упорядоченность их расположения в массе смеси полимеров. В свою очередь физический смысл дифференциации сегментов смешиваемых полимеров логичнее всего представить как различие в плотности их упаковки при нахождении в ассоциате или вне его.

Ассоциация в компьютерных экспериментах. Ассоциацию изучали в ряде работ, последней из которых является работа [39], где изложены результаты компьютерного анализа процесса получения равновесовой смеси компонентов A и B при общем числе молекул 22, каждая из которых состоит из 20 сегментов. Рассматривали плоскую модель, которая не вполне эквивалентна объемной, тем не менее общие выводы качественно справедливы. Так, в атермической смеси, где межмолекулярные взаимодействия одинаковы, возникают чисто статистически небольшие ассоциаты одинаковых молекул, но нет взаимопроникновения клубков. Если взаимодействия A–A или B–B больше, чем A–B, то возникают более крупные ассоциаты вплоть до фазового разделения. Если взаимодействия A–A и B–B меньше, чем A–B, то происходит взаимопроникновение разнородных клубков. Фактически это означает образование ассоциатов разнородных молекул. Этот же процесс по данным эксперимента приводит к разворачиванию клубков в ~1.5 раза по сравнению с размером клубков в исходных полимерах. Такой эффект аналогичен найденному экспериментально (рис. 3б).

Как видно, основные идеи об образовании ассоциатов, в том числе и избыточной ассоциации в смеси полимеров, находят подтверждение и в математических моделях.

Связь явлений ассоциации с существованием ВКТС или НКТС. Эта связь объективно имеется, поскольку сам процесс расслаивания жидкой смеси сопровождается перестройкой надмолекулярной структуры. Независимо от того, является ли процесс расслаивания спинодальным или нуклеационным, он обязательно обусловлен возникновением крупномасштабных флуктуаций состава (концентрации).

Можно предположить следующую схему перестройки надмолекулярной структуры в смеси по-

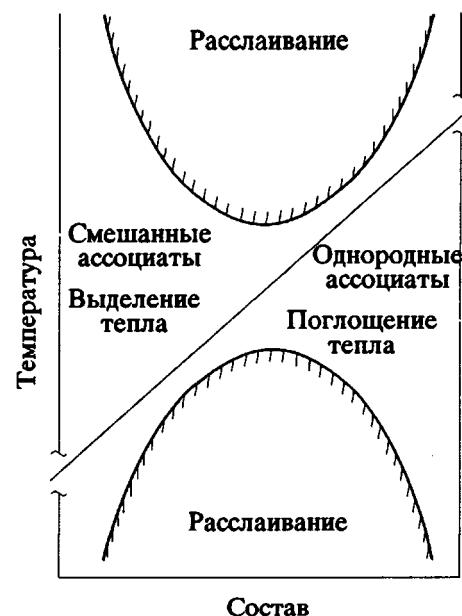


Рис. 10. Схема перестройки надмолекулярной структуры смеси полимеров в зависимости от типа ассоциатов макромолекул.

лимеров с изменением температуры (рис. 10). Если два полимера смешиваются экзотермически, то это, как известно, вызывает уплотнение системы и неизбежно сопровождается образованием смешанных ассоциатов, включающих молекулы обоих полимеров (однофазная область в левой половине схемы). Нагревание – это всегда увеличение энергии теплового движения, что способствует распаду смешанных ассоциатов. В силу большей комплементарности одинаковых молекул в результате образуются однородные ассоциаты, что при дальнейшем повышении температуры приводит к сегрегации полимеров и расслаиванию.

Если два полимера смешиваются эндотермически, то взаимодействие полимеров мало и образуются однородные по составу ассоциаты. Это также может привести к уплотнению смеси, поскольку степень ассоциации растет в присутствии второго полимера (плохой растворитель для первого!). При этом повышение температуры приводит к распаду ассоциатов, а понижение – к увеличению их размеров, что, очевидно, обусловит появление ВКТС (правая часть схемы на рис. 10).

Можно предполагать из изложенной схемы, что отрицательное изменение энтропии в случае смесей с ВКТС должно быть больше, чем в смесях с НКТС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
2. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л.: Химия, 1986.

3. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 51.
4. Huggins M.L. // J. Phys. Chem. 1942. V. 46. P. 151.
5. Scott R. L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. No. 3. P. 279.
6. Gee G. // Quart. Rev. Chem. Soc. 1947. V. 1. P. 265.
7. Sperling L.H. Introduction to Physical Polymer Science. New York: Wiley, 1986.
8. Flory P.J., Orwoll R.A., Vrij A. // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 3515.
9. Санчес И. // Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
10. Flory P.J., Eichinger B.E., Orwoll R.A. // Macromolecules. 1968. V. 1. No. 3. P. 287.
11. Кулезнев В.Н., Игошева К.М. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1858.
12. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
13. Кулезнев В.Н., Андреева В.А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 12. С. 1851.
14. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Лякин Ю.И., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1964. Т. 26. № 4. С. 475.
15. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
16. Беридзе Д.К., Шахпаронов М.И. Критические явления и флуктуации в растворах. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
17. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 906.
18. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Догадкин Б.А. // Коллоид. журн. 1965. Т. 27. № 5. С. 715.
19. Воинцева И.И., Ларина Т.А., Евстифеева И.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 9. С. 1993.
20. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Крохина Л.С., Буканова Е.Ф. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 4. С. 539.
21. Vilgis T.A., Noolandi J. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 16. P. 225.
22. Karasz F.E., MacKnight W.J. // Multicomponent Polymer Materials / Ed. by Paul D.R., Sperling L.H. Washington D.C., 1986.
23. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 7. С. 1278.
24. Фрисман Э.В., Дадиванян А.К. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 8. С. 1359.
25. Frisman E.V., Dadivanian A.K. // J. Polym. Sci. C. 1967. No. 16. P. 1001.
26. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979.
27. Кулезнев В.Н., Игошева К.М. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 3. С. 306.
28. Крохина Л.С., Кулезнев В.Н., Буканова Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1576.
29. Ассонова Т.А., Трапезников А.А. // Коллоид. журн. 1964. Т. 26. С. 640.
30. Кулезнев В.Н., Малошук Ю.С., Григорьян Г.И., Догадкин Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 1. С. 55.
31. Green P.F., Russel T.R. // Macromolecules. 1991. V. 24. No. 10. P. 2931.
32. Cong G., Huang Y., MacKnight W., Karasz F. // Macromolecules. 1986. V. 19. No. 11. P. 2765.
33. Matsuo M., Nozaki G., Jyo Y. // Polym. Eng. Sci. 1969. V. 9. No. 3. P. 197.
34. Dickinson L.C., Hsinjin Yang, Chu C.W., Stein R.S., Chien J.C. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1757.
35. Beauchage G., Stein R.S. 33rd IUPAC Symp. Montreal, 1990. Section 1 : 1 : 2.
36. Chuan Qin, Pires A., Belfore L. // 33rd IUPAC Symp. Montreal, 1990. Section 1 : 1 : 3.
37. Addonizio M.L., Martuscelli E., Silvestre C. // Polymer. 1987. V. 28. No. 2. P. 183.
38. Sanchez I. // 33rd IUPAC Symp. Montreal, 1990. Section 1 : 1 : 1.
39. Cifra P., Karasz F.E., MacKnight W.J. // Polym. Commun. 1987. V. 28. No. 6. P. 180.
40. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Учпедгиз, 1960; Семенченко В.К., Мартынюк М.М. // Коллоид. журн. 1962. Т. 24. № 5. С. 611.
41. Krause S. // Macromolecules. 1991. V. 24. No. 8. P. 2108.

Macromolecular Association and Its Effect on Polymer Miscibility

V. N. Kuleznev

Lomonosov Institute of Fine Chemical Technology, Vernadskogo Pr. 86, Moscow, 119831 Russia

Abstract – Macromolecular association and the correlation between the composition of macromolecular associates and the nature of the components are used as the standpoints in the analysis of experimental observations in physical chemistry of polymer mixtures. The analysis performed revealed that all phenomena related to polymer miscibility may be treated within the framework of an uniform approach based on assumption of the principal role of supermolecular structuration in single-phase blends.

Сдано в набор 23.04.93 г.
Офсетная печать Усл. печ. л. 22.0
Тираж 863 экз.

Подписано к печати 15.07.93 г.
Усл. кр.-отт. 193 тыс.
Зак. 35

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}
Уч.-изд. л. 21.8
Цена 77 р. 00 к.
Бум. л. 11.0