

УДК 541.64.539.2:532.135

## СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ ВБЛИЗИ ТОЧКИ РАССЛАИВАНИЯ

© 2000 г. В. Н. Кулезнев, Л. Б. Кандырин

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117576 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 01.06.99 г.  
Принята в печать 11.10.99 г.

Обсуждены особенности структурно-реологического поведения смесей полимеров вблизи точки расслаивания. Протяженная область метастабильного состояния между бинодалью и спинодалью на фазовой диаграмме характерна именно для смесей полимеров. Наличие такой протяженной промежуточной структурной области есть следствие дуализма структуры полимеров, возникающего из-за наличия и макромолекул и сегментов как кинетических единиц, участвующих в фазовом переходе жидкость–жидкость. Промежуточный, незавершенный характер надмолекулярной структуры в указанной области объясняет эффект резкого минимума вязкости и экстремального изменения других свойств, а также сильную зависимость перехода от напряжения сдвига, ММР, времени релаксации и других факторов.

### ВВЕДЕНИЕ

Свойства и структура систем, находящихся вблизи критической температуры, критического давления или критического состава, при переходе жидкость–жидкость исследованы многими авторами (см., например, работы [1–3]).

Экспериментальные и теоретические трудности исследований в околоскритической области привели к тому, что экспериментальные результаты иногда качественно противоречивы, а основой теоретических работ по-прежнему является изотерма реальных газов, характеризующаяся сингулярностью вблизи критической области (рис. 1, кривая 2).

Характерно, что при переходах в низкомолекулярных системах, особенно при переходах типа пар–жидкость, спинодаль на фазовой диаграмме практически не наблюдается из-за неустойчивости метастабильной области. В то же время при переходах жидкость – жидкость с участием высокомолекулярных соединений в системах с высокой вязкостью, включая неорганические стекла, положение спинодали определяется достаточно уверенно, и сам механизм расслаивания обычно является спинодальным. Эти особенности весьма характерны для систем полимер–полимер, в том числе в растворах, где растворитель играет роль

разбавителя, позволяющего проводить измерения в условиях, близких к равновесным.

Здесь условия расслаивания определяются дуализмом структуры высокомолекулярных соединений: наличием больших гибких молекул и малых сегментов – звеньев макромолекул. Совершенно очевидно, что в системе могут возникнуть условия, достаточные для “расслаивания” макромолекул и образования особо крупных “гетерофазных флуктуаций” (по Френкелю [1]), однако эти условия могут быть недостаточными для “расслаивания” сегментов и образования выраженной поверхности раздела фаз полимер–полимер. Таким образом, поведение макромолекул и их сегментов в самом процессе расслаивания различно, что обуславливает наличие протяженной области метастабильного состояния и характерное изменение свойств системы в процессе фазового перехода.

Проблему критических явлений в бинарных полимер–полимерных системах рассматривали в ранних работах Кулезнев [4] и Липатов [5]. С тех пор получены новые данные; в частности, широкое обобщение результатов фазового расслаивания в самых разных (в том числе полимер–полимерных) системах, дано в самое последнее время в монографии [6]. С учетом опубликованных в литературе новых данных и написана настоящая статья.

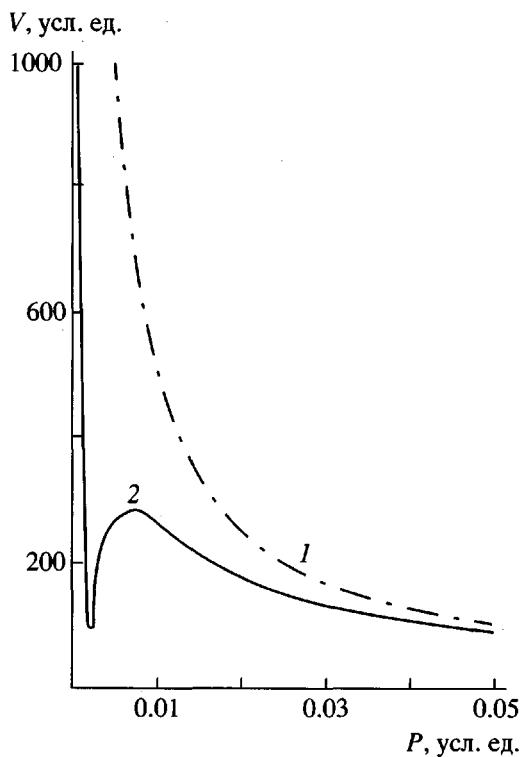


Рис. 1. Схема изотерм идеального (1) и реально-го (2) газа.

## ИЗМЕНЕНИЕ ВЯЗКОСТНЫХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

### *Рост гетерофазных флюктуаций в предкритической области*

Рост гетерофазных флюктуаций в предкритической области предвидел еще Френкель. От обычных флюктуаций плотности в жидкости они отличаются большими размерами. Размеры флюктуаций могут характеризоваться коэффициентами устойчивости – величинами, по смыслу обратно пропорциональными размерам флюктуаций [2]. Коэффициенты устойчивости для системы, находящейся в равновесии при внешних параметрах, соответствующих бинодали, удовлетворяют условиям  $-(dp/dV)_T > 0$  (механический коэффициент устойчивости) и  $(dT/dS)_p = T/C_p > 0$  (термический коэффициент устойчивости), причем последнее условие обычно не достигается [7].

Поскольку критическая точка принадлежит и бинодали и спинодали, а для последней  $(dT/dS)_p = -T/C_p = 0$  и  $-(dp/dV)_T = (V\beta_T)^{-1} = 0$ , то в критической точке изотермическая сжимаемость  $\beta_T$  и теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$  стремятся к бесконечности. Поэтому и выше критической точки существует область пониженной термоди-

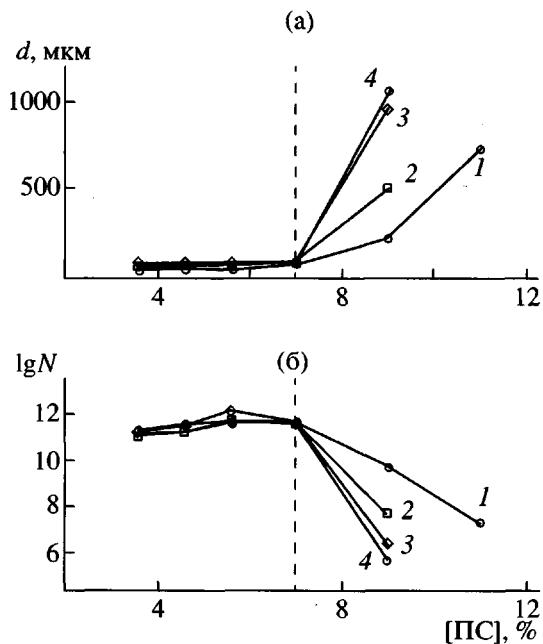


Рис. 2. Зависимости размера (а) и логарифма числа частиц  $N$  дисперсной фазы ПС в  $1 \text{ мм}^3$  (б) в области расслаивания от содержания ПС в его смеси с блок-сополимером стирола и бутадиена (СКС-30). Время хранения эмульсий 1 сут (1), 3 сут (2), 1 нед (3), 7 мес (4). Штриховой линией отмечена точка расслаивания смеси.

намической устойчивости, характеризуемая сильным развитием крупномасштабных флюктуаций. Такая система может даже обусловить явление критической опалесценции, описанное в настоящее время количественно [3]. В критической области происходит аномальное изменение сжимаемости, теплового расширения, теплоемкости. В большинстве случаев переход через бинодаль соответствует появлению максимума вязкости. Можно считать максимум вязкости характеристической чертой перехода, которая была обнаружена для разных систем, в том числе и низкомолекулярных: смесей изооктан–перфторгептан [8], изооктан–изогептан [9], сплавов цинк–висмут [10], а также в полимер–полимерных смесях [4].

### *Образование микроэмulsionий и аномалия вязкости в окологритической области в смесях полимеров*

В работе [11] было обнаружено образование микроэмulsionий в полимер–полимерных системах в интервале составов смеси между бинодалью и спинодалью. Из рис. 2 видно, что возникшая микроэмulsionия с размером частиц порядка 100 нм является устойчивой в течение многих месяцев. В отдельных опытах было установлено самопро-

извольное взаимное эмульгирование контактирующих растворов полимеров [12]. Это в целом указывает на термодинамическую устойчивость возникших эмульсий. Образование микроэмульсий в интервале между бинодалью и спинодалью позволило объяснить существование минимума вязкости в этой же области составов смеси в растворе или в расплаве.

#### *Минимум вязкости в околокритических системах*

Резкое падение (минимум) вязкости в околокритической области составов смеси полимеров было обнаружено в работах Кулезнева и Кандырина с сотр. [12–14], например, рис. 3 [12], а также Липатова и Лебедева с сотр. [15]. В дальнейшем эти работы были развиты.

Характерно, что изотерма вязкости смеси в околокритической области (рис. 4, кривые 1–3) напоминает изотерму реальных газов при околокритической температуре (рис. 1, кривая 2). Действительно, увеличение разбавления раствора (рис. 4) означает рост объема, занимаемого смесью полимеров, подобно увеличению объема, занимаемого газом (рис. 1). Повышение давления с уменьшением объема отражает увеличение взаимодействия молекул реального газа (рис. 1), так же как рост вязкости раствора с уменьшением разбавления (т.е. с ростом концентрации) есть следствие увеличения взаимодействия молекул СКИ и ПС (рис. 4). На рисунках видно, что падению вязкости (давления) предшествует выраженный максимум этих параметров. При достаточном росте напряжения сдвига (или температуры) обе системы (раствор смеси полимеров или идеальный газ) становятся однородными, и аномалии в изменении вязкости (давления) исчезают. Практически изотерма реального газа (кривая 2 на рис. 1) в полном виде не может быть получена [16, с. 39], и это подчеркивает специфику поведения полимер-полимерных систем в околокритической области.

Минимум вязкости совпадает с моментом образования микроэмульсий в метастабильной области; можно думать, что причиной падения вязкости является развитие сдвиговых деформаций преимущественно по высокоразвитой межфазной поверхности. При этом межфазный слой (МФС) занимает большой объем из-за малого межфазного натяжения в околокритической области и интенсивность межмолекулярного взаимодействия в нем понижена из-за малого сродства полимеров (несовместимости), что следует из классической теории Гельфанд [17–20].

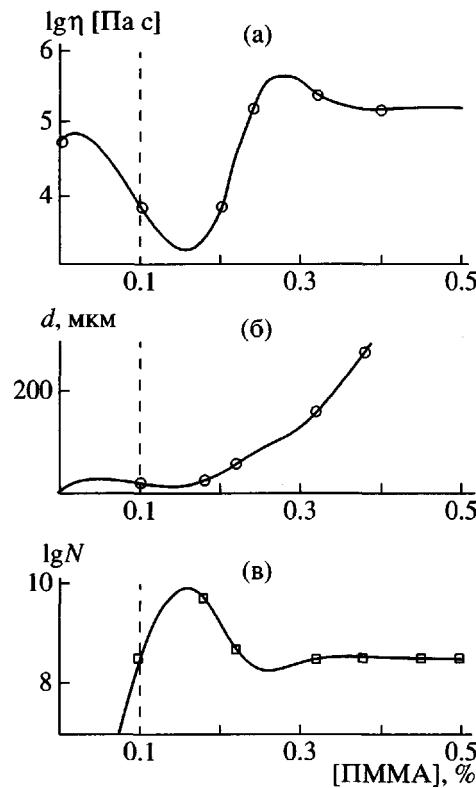


Рис. 3. Зависимости логарифма вязкости (а), размера частиц дисперсной фазы  $d$  (б) и логарифма их числа  $N$  в  $1 \text{ мм}^3$  (в) для расплава смеси ПС–ПММА от содержания ПММА в смеси. Напряжение сдвига для кривой 1 10 кПа. Штриховой линией отмечена точка расслаивания смеси [13].

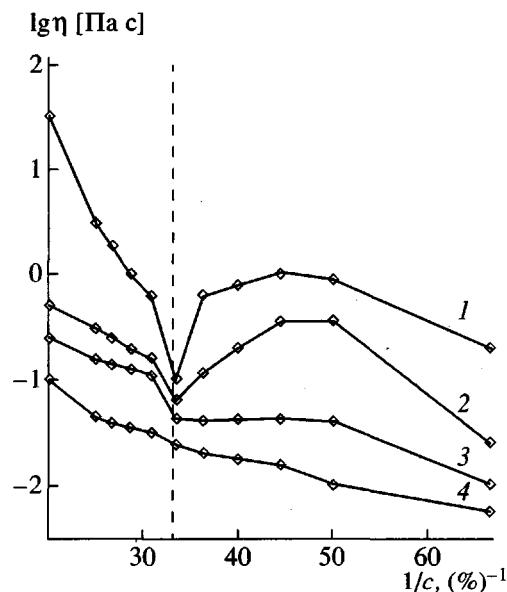
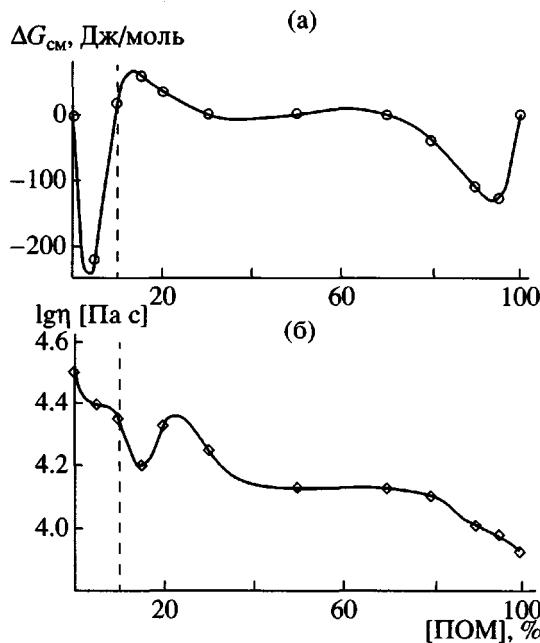


Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости раствора смеси СКИ и ПС (1 : 1) в толуоле от разбавления раствора ( $1/c$ ). Логарифм напряжения сдвига 0 (1), 0.4 (2), 0.7 (3), 2 Па (4). Штриховой линией отмечена точка расслаивания смеси.



**Рис. 5.** Зависимости свободной энергии смешения (а) и вязкости расплава (б) от содержания полиисобутилена в его смеси с ацетобутиратом целлюлозы. Напряжение сдвига на рис. 5б 220 кПа. Штриховой линией отмечена точка расслаивания смеси [5, 15].

Характерно, что минимум вязкости возникает иногда лишь возле одной ветви бинодали, что указывает на нестабильность микроэмulsionий в ряде случаев. Объяснение этому может следовать из учета стерического фактора. Действительно, при малом размере частиц и значительной толщине МФС следует различать сферическую границу МФС с внешней средой и сферическую границу его с частицей, которую он (МФС) окружает. Поверхность МФС, граничащая с внешней средой, оказывается больше, чем поверхность МФС, граничащая с внутренним объемом (частицей). Такое различие увеличивает доступ в МФС извне сегментов полимера-матрицы (среды) и затрудняет вход в межфазный слой сегментов полимера из дисперсной частицы. Это – стерический фактор формирования МФС. Состав МФС, однако, определяется термодинамическими предпосылками, как это описано Каммером в выражении для толщины МФС  $\delta$  [21]:

$$\delta = \frac{(\sigma_2 - \sigma_{12})V_2^S}{RT(N_2/N_1)\phi_1}, \quad (1)$$

где  $N_1$  и  $N_2$  – степень полимеризации каждого полимера,  $V_2^S$  – мольный объем сегмента,  $\sigma_2$  – поверхностное натяжение одного из полимеров,

$\sigma_{12}$  – межфазное натяжение,  $\phi_1$  – объемная доля сегментов полимера 1 в межфазном слое. Если из термодинамических условий следует преобладание в МФС сегментов матричного полимера, то это требование соответствует условиям стерического фактора (большая “внешняя” поверхность частицы с МФС); только такая ситуация ведет к самопроизвольному возникновению стабильной микроэмulsionии.

Характерно, что при наличии микроэмulsionии система характеризуется повышенным значением энергии активации вязкого течения, что указывает на сильную зависимость гетерофазной структуры от температуры.

Образование стабильных микроэмulsionий в околокритической области было продемонстрировано на примере смеси гомополимера стирола и дублок-сополимера стирол–бутадиен [22]. Достаточно широкая концентрационная область микроэмulsionий (вплоть до нескольких процентов) в подобных системах была предсказана и теоретически на основе теории среднего поля [23].

При добавлении сополимера стирол–акрилонитрил к ПММА в расплаве смеси также обнаружили выраженный минимум вязкости, который соответствует появлению микроэмulsionии в системе [24].

На примере смесей ПС–поливинилметиловый эфир и ПС–поликапролактон [25] показано, что в предкритической области значительно возрастает комплексный модуль сдвига, в то время как в области расслаивания изначально высокая вязкость смеси существенно уменьшается со временем. При большом времени наблюдения, видимо, за счет нестабильности микроэмulsionии, снова отмечали некоторый рост вязкости.

#### Термодинамическое исследование области расслаивания

Результаты определения свободной энергии смешения полимеров параллельно с измерением вязкости, проведенные Липатовым и Лебедевым с сотр. [5, 15], дают термодинамическое объяснение появлению минимума вязкости (рис. 5). Оказывается, что минимуму вязкости соответствует максимум термодинамического потенциала. У той ветви бинодали, где нет максимума  $\Delta G_{cm}$ , нет и минимума вязкости. Кажется естественным наличие связи между образованием микроэмulsionии и возникновением максимума  $\Delta G_{cm}$ , а далее как следствие – падением вязкости: положение всех характеристических точек на оси составов совпадает.

### *Теория вязкости в метастабильной области*

Теория Митлина–Маневича [26–28] анализирует изменение динамической вязкости  $\eta$  в метастабильной области путем расчета поправок к аддитивному значению вязкости смеси полимеров А и В:  $\eta = \eta_A\phi + \eta_B(1 - \phi)$ . Согласно расчету, величина отклонения от аддитивного значения вязкости состоит из трех слагаемых:  $\Delta\eta = \Delta\eta_1 + \Delta\eta_2 + \Delta\eta_3$ . При этом диссирируемая механическая энергия тратится на рассасывание флуктуаций концентрации. Возникающие на флуктуациях (зародышах частиц выделяющейся фазы) осмотические силы, направленные, естественно, в область меньших концентраций, облегчают это рассасывание и перемещение частиц.

Этот вклад отражается поправкой  $\Delta\eta_1$ , наибольшей по величине и имеющей отрицательный знак

$$\Delta\eta_1 = -\frac{\pi^2 k_B T^2 b(1 - 2\phi)^2}{10\eta\Lambda^2 a^6 k^2}, \quad (2)$$

где  $\phi$  – объемная доля мономерных единиц компонента А,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $b = 18\phi(1 - \phi)$ ,  $a$  – координационное число решетки,  $\Lambda$  – функция коэффициента диффузии сегментов полимеров А и В,

$$k^2 = \frac{18}{a^2} \left( \frac{1}{N_A\phi} + \frac{1}{N_B(1 - \phi)} \right)^2 \chi \phi(1 - \phi), \quad (3)$$

( $N_A$  и  $N_B$  – степень полимеризации компонентов А и В,  $\chi$  – параметр Флори–Хаггинса).

Учет поправки  $\Delta\eta_1$  указывает на падение вязкости по мере приближения к спинодали. Теория неприменима к области составов, непосредственно примыкающей к спинодали. Согласно теории, неучт поправок в области бинодали, где отсутствуют частицы микроэмulsion, приводит к росту вязкости смеси, т.е. к известному максимуму вязкости в области бинодали. Поправки  $\Delta\eta_2$  и  $\Delta\eta_3$  имеют величину, меньшую по сравнению с  $\Delta\eta_1$ .

$$\Delta\eta_2 = \frac{4\pi^2(\eta_A - \eta_B)k_B Tb(1 - 2\phi)}{15\eta\Lambda a^3 k} \quad (4)$$

$$\Delta\eta_3 = \frac{\pi^2 k_B Tb}{20\Lambda ka^3} \quad (5)$$

### *Эксперименты, подтверждающие падение вязкости в метастабильной области*

Методом электронно-спинового резонанса с применением специально введенной метки радиальной природы исследовали молекулярную по-

движность в однофазных и двухфазных смесях ПЭО с ПММА, находящихся выше и ниже ВКТС [29]. Нашли, что при увеличении температуры смесь последовательно проходит через три области – двухфазную, переходную и однофазную. При понижении температуры подвижность метки постепенно уменьшалась, затем в переходной области с началом расслаивания скачкообразно возрастила, а в двухфазной области снова монотонно понижалась при падении температуры. Очевидно, что скачкообразное увеличение подвижности метки (радикала) соответствует такому же скачкообразному падению вязкости в метастабильной переходной области.

Неоднократно отмечали минимум вязкости в растворах блок-сополимеров на границе структурного перехода от полностью перемешанных сегментов разных блоков к состоянию сегрегации блоков. Так, в работе [30] обнаружен минимум на кривой вязкость–температура, в растворе блок-сополимера типа ПС–ПММА–ПС. Минимум как раз соответствовал области незавершенной сегрегации, когда возникают зародыши будущих доменов. В работе [31] исследовали реологические и реооптические свойства дублок-сополимеров стирола и бутилметакрилата. Обнаружили, что фазовому переходу отвечает максимум вязкости, после чего при повышении температуры вязкость резко падала, а затем снова росла из-за улучшения “качества” растворителя. Экспериментальные данные, представленные в работе [32], также свидетельствуют о появлении минимума на температурной зависимости динамического модуля накопления  $G'$ .

Изложенные выше экспериментальные данные по изменению вязкости в околоскритической области показывают, что фазовый переход жидкость–жидкость в полимер–полимерных системах часто осуществляется через промежуточные структурные состояния, которые фактически соответствуют области метастабильного состояния.

Такой переход может сопровождаться возникновением настоящих микроэмulsion, как в некоторых системах полимер–полимер в растворе или в расплаве, или возникновением промежуточных квазигетерогенных структур, аналогичных микроэмulsion в блок-сополимерах. Ряд экспериментальных данных указывает на возникновение промежуточных структур и в переходах, не сопровождающихся расслаиванием. В этих случаях система с промежуточной структурой также характеризуется незавершенностью структурного перехода, пониженным межмолекулярным взаимодействием и, следовательно, пониженной вязкостью или минимумом плотности.

Так, в работе [33] исследовали вязкость растворов смеси ПС и ПММА в области малых концентраций, соответствующих переходу раствора от структуры изолированных клубков к их “плотной упаковке”. При переходе через область концентраций, соответствующую возникновению контакта клубков ПС и ПММА, на концентрационной зависимости вязкости появлялся небольшой, но вполне заметный и воспроизводимый минимум. Промежуточная надмолекулярная структура в этом случае также возникала в области незавершенного структурного перехода, в данном случае при переходе от полностью изолированных клубков к частично ассоциированным макромолекулам.

Другой вид структурного перехода наблюдается при увеличении ММ полимеров в граничной области между олигомерами и полимерами. Так, расплавы ПЭО кристаллизуются либо в виде выпрямленной конформации, либо с ростом ММ в виде складчатой конформации [34]. В расплаве переход структуры выпрямленных молекул к структуре свернутых происходит в той же области ММ [35]. При этом в области перехода наблюдается заметный минимум плотности, который характеризует область пониженного межмолекулярного взаимодействия, когда переход от выпрямленных молекул к клубкам еще не завершен и оба типа структур сосуществуют. Весьма очевидно, что минимум плотности указывает на наличие минимума вязкости расплава. Минимум плотности при изменении ММ характерен и для фракций политетраметиленоксида [35, с. 45].

## ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

### *Смещение точки расслаивания под действием сдвига*

Характерной особенностью исследований реологических свойств смесей полимеров является заметное количество публикаций, в которых исследовали особенности их поведения в так называемой окколоクリтической области. Эта область привлекает внимание исследователей в том числе и из-за любопытных аномалий, выражющихся в смещении точки расслаивания под действием сдвига. Это явление, обнаруженное впервые в работах Silberberg и Kuhn [36, 37], выражается в увеличении взаимной растворимости смеси полимеров в растворе при превышении некоторой пороговой величины градиента скорости сдвига. В 60–70 годах исследование этого эффекта было продолжено для растворов смесей полимеров в работах Кулезнева и Кандырина [13, 38], а в 80–90 годах для растворов и расплавов полимеров в работах Winter [39], Higgins [40], Show [41], Wolf [42] и Hashimoto с сотр. [43, 44]. В зависимости от природы полимеров и интенсивности приложенного воздействия, механическое напряжение может приводить и к увеличению и к уменьшению взаимной растворимости. В книге [6, гл. 4] обобщены данные о влиянии сдвига на температуру фазового перехода жидкость–жидкость.

То, что речь в данном случае идет именно об изменении растворимости, а не о других эффектах, показано в теоретических работах Lingaae-Jorgensen [45, 46], а затем Higgins и Wolf [47–50] и других авторов. Этот эффект, интересный сам по себе, может в какой-то степени маскировать проявление экстремумов в окколоクリтической области вследствие того, что сама концентрация, соответствующая области фазового перехода, может смещаться, причем иногда достаточно сильно. В действительности, если смещение критической точки рассматривать как рост растворимости под действием сдвига, то он указывает на относительно слабую связь молекул в “незавершенных” структурах в метастабильной области. В самом деле в области выраженной двухфазной эмульсии (внутри спинодали) увеличение скорости сдвига приводит к росту дисперсности частиц, а не к их исчезновению, т.е. фазовый переход жидкость–жидкость не наблюдается (рис. 4, кривая 4).

### *Температурный гистерезис при измерении вязкоупругих свойств смесей полимеров*

Определенная сложность работы со смесями полимеров заключается в наличии температурного гистерезиса в изменении их вязкоупругих свойств, сопровождающего большинство процессов нагревания и охлаждения [51]. Подобные выводы сформулированы в публикации Межиковского и Аринштейна [52], изучавших вязкостное поведение олигомеров при быстром или медленном изменении температуры. Подобные особенности были отмечены и в недавней работе [53]. Проявление значительного различия в величине динамических модулей и вязкости в зависимости от того, нагревается или охлаждается исследуемая система, также может существенно затруднить экспериментальное обнаружение эффекта сингулярности в изменении вязкости в окрестностях фазового перехода, теоретически предсказанное в работах [54, 55]. Конечно, явление температурного гистерезиса есть следствие общей особенности всех систем с участием полимеров – незавершенности релаксационных процессов и, отсюда, неравновесности системы. Эта последняя особенность объясняет причину того, что исследователями отмечена зна-

чительная зависимость величины измеряемых показателей от времени, т.е. термореологическая сложность проходящих процессов [25, 42]. Данный факт справедлив для многих смесей полимеров [56] и вполне способен вызвать затруднения при их исследовании в окколокритической области.

### *Зависимость параметров фазового перехода в смесях полимеров от других внешних факторов*

Существует зависимость взаимной растворимости полимеров от внешнего давления (см., например, работу [57]), от объема, занимаемого системой (в капиллярах критическая концентрация расслаивания смещается [58]), от степени близости к адсорбирующему поверхности, способной затруднить подвижность макромолекул смеси [59, 60]. Отдельного рассмотрения заслуживает и вопрос о влиянии ширины ММР полимерных компонентов смеси на интенсивность проявления сингулярности (минимума и максимума) вязкости в окрестностях точки расслаивания, который был частично освещен в работе [51]. Оказалось, что чем шире ММР выделяющейся полимерной фазы, тем шире область проявления минимума вязкости на кривой вязкость – состав.

В заключение следует еще раз подчеркнуть, что исследование окколокритической области и эффектов, связанных с расслаиванием смесей полимеров (или аналогичных систем), несмотря на большой интерес с теоретической и, возможно, практической стороны, сопряжено с заметными экспериментальными осложнениями, способными замаскировать или исказить исследуемый эффект.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокомолекулярная природа полимеров является причиной возникновения целого ряда особенностей их структуры и свойств. В еще большей степени это относится к смесям полимеров. Протяженная область метастабильных состояний на фазовой диаграмме характерна именно для смесей полимеров. Наличие такой протяженной (по температуре и составу смеси) промежуточной структурной области есть следствие дуализма структуры полимеров, возникающего из-за наличия макромолекул и сегментов как кинетических единиц, участвующих в фазовом переходе жидкость–жидкость.

Переход через бинодаль в растворе смеси полимеров можно представить себе как расслоение полимеров на уровне макромолекул: ассоциаты

(клusterы) макромолекул, существующие в одnofазной области, уплотняются, растут в размерах, что приводит к возникновению опалесценции. Интенсивность опалесценции (спектр мутности) позволяет определить размер и число частиц в такой метастабильной системе. Однако сегменты макромолекул полимеров в смеси еще сохраняют термодинамическую совместимость, благодаря относительной кинетической независимости и малой ММ. В результате незавершенного структурообразования возникает протяженный межфазный слой из смеси сегментов, состав которой (смеси) обусловлен термодинамически (см. уравнение (1)). Этот слой и определяет стабильность микроэмulsionи и возможность ее существования в довольно широком интервале составов между бинодалью и спинодалью. Такое поведение системы обусловлено не самой по себе высокой вязкостью (по сравнению с низкомолекулярными системами), а прежде всего дуализмом структуры макромолекул.

Из изложенного выше видно, что область незавершенного структурообразования возникает при переходе от изолированных клубков в разбавленном растворе к взаимопроникающим клубкам, при переходе от сегрегированной структуры макромолекул блок-сополимеров к однородной при изменении температуры, при переходе от укладки выпрямленных молекул в расплаве к складчатой укладке. Во всех случаях область незавершенного структурообразования характеризуется пониженным межмолекулярным взаимодействием и минимумом вязкости. При этом более или менее отчетливо прослеживается роль дуализма структуры макромолекул, который определяет различие видов надмолекулярной структуры и наличие промежуточных состояний с незавершенной структурой. Многие свойства таких систем меняются экстремально при переходе от одного типа укладки молекул к другому.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
2. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Учпедгиз, 1960.
3. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972.
4. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
5. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наукова думка, 1984.

6. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
7. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1995.
8. Reed T.M., Taylor T.E. // J. Phys. Chem. 1959. V. 83. № 1. P. 58.
9. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 2. P. 310.
10. Budde J., Sauerwald F. // Z. fur Phys. Chem. 1965. B. 230. S. 42.
11. Кулезнев В.Н., Чалых А.Е., Клыкова В.Д., Вершинин Л.В. // Коллоид. журн. 1985. Т. 47. № 1. С. 30.
12. Кулезнев В.Н., Крохина Л.С., Кандырин Л.Б. // Тр. Симп. по поверхностным явлениям в жидкостях и жидких растворах. Л.: ЛГУ, 1971. С. 111.
13. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Крохина Л.С., Буканова Е.Ф. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. № 4. С. 539.
14. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Клыкова В.Д. // Коллоид. журн. 1972. Т. 34. № 2. С. 231.
15. Липатов Ю.С., Шумский В.Ф., Лебедев Е.В., Несторов А.Е. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244. № 1. С. 148.
16. Я. де Бур. Введение в молекулярную физику и термодинамику. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
17. Helfand E. // J. Polym. Sci. B. 1971. V. 9. № 10. P. 741.
18. Helfand E. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 7. P. 3592.
19. Helfand E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 1327.
20. Helfand E. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 5. P. 2192.
21. Kammer H.W. // Wiss. Z. Techn. Univ. Dresden. 1975. B. 24. № 1. S. 35.
22. Nojima S., Roe R.J. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 8. P. 1866.
23. Brosset D., Leibler L., Joanny J.-F. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 8. P. 1935.
24. Radush H.-J., Lammer O., Lammer E., Wolfarth C. // Plaste und Kautsch. 1993. B. 40. № 3. S. 87.
25. Miura T., Tanaka H. / Prepr. 4th SPSJ Int. Polym. Conf. "New dev. Polym. Sci. Technol." Yokohama; Tokyo, 1992. P. 161.
26. Маневич Л.И., Митлин В.С., Шагинян Ш.А. // Хим. физика, 1984. Т. 3. № 2. С.283.
27. Митлин В.С., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 6. С. 409.
28. Mitlin V.S., Manevich L.I. // J. Polym. Sci. B. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
29. Shimada S., Kasima K., Kashiwabara H. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 16. P. 3769.
30. Dondos A., Rempp P., Benoit H. // Polymer. 1972. V. 13. № 1. P. 97.
31. Siqueira D.F., Nunes S.P., Wolf B.A. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 5. P. 1045.
32. Xie R., Yang B., Jiang B., Zhang Q., Xu Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1997. № 8. P. 1155.
33. Cragg L.H., Bigelow C.C. // J. Polym. Sci. 1957. V. 24. № 3. P. 429.
34. Годовский Ю.К., Слонимский Г.Л., Гарбар Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 4. С. 813.
35. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л: Химия, 1986.
36. Silberberg A., Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. P. 450.
37. Silberberg A., Kuhn W. // J. Polym. Sci. 1954. V. 13. P. 21.
38. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. № 2. С. 245.
39. Katsaros J.D., Malone M.F., Winter H.H. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. № 20. P. 1434.
40. Fernandes M.L., Higgins J.S., Richardson S.M. // Polymer. 1995. V. 36. № 5. P. 931.
41. Chen Z.J., Wu R.-J., Show M.T., Weiss R.A. // Polym. Eng. Sci. 1995. V. 35. № 1. P. 92.
42. Kapnistos M., Hinrichs A., Vlassopoulos D., Anastasidis S.H., Stammer A., Wolf B.A. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7155.
43. Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 7. P. 4369.
44. Takebe T., Hashimoto T. // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 227.
45. Lyngaae-Jorgensen J., Soundergaard K. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 344.
46. Lyngaae-Jorgensen J., Soundergaard K. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. № 5. P. 351.
47. Sootaranum W., Higgins J.S., Papathanasiou T.D. // J. Non-newton. Fluid Mech. 1996. V. 67. P. 1191.
48. Fernandes M.L., Higgins J.S., Horst R., Wolf B.A. // Polymer. 1995. V. 36. № 1. P. 149.
49. Fernandes M.L., Higgins J.S. // MACROACRON'94: Abstr. 35 IUPAC Int. Symp. Macromol. Acron, Ohio, 1994. P. 898.
50. Krause C., Wolf B.A. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. P. 883.
51. Клыкова В.Д., Яновский Ю.Г., Кулезнев В.Н., Виноградов Г.В., Бризицкий В.И., Сельченков В.Л. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 684.
52. Аринштейн А.Э., Васильченко Е.И., Межиковский С.М. / Тез. докл. на XVIII Симпоз. по реологии. М. 1996. С. 17.

53. *Nesarikar A.R.* // *Macromolecules*. 1995. V. 28. № 28. P. 7202.
54. *Fredrickson G.H., Larson R.G.* // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. № 3. P. 1553.
55. *Larson R.G., Fredrickson G.H.* // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 8. P. 1897.
56. *Utracki L.A.* // *Abstrs. Int. Union Pure & Appl. Chem. 28th Macromol. Symp.*, Amherst, 1982. S. 1. P. 789.
57. *Walsh D.J., Postemi S.* // *Macromolecules*. 1985. V. 18. № 2. P. 216.
58. *Cifra P., Karasz F.E., Macknight W.J.* // *J. Polym. Sci. B*. 1992. V. 30. № 5. P. 1401.
59. *Lipatov Yu.S., Nesterov A.E.* // *Polym. Eng. Sci.* 1992. V. 32. № 17. P. 1261.
60. *Nesterov A.E., Lipatov Yu.S., Horichko V.V., Gritsenko O.T.* // *Polymer*. 1992. V. 33. № 3. P. 619.

## Structural–Rheological Behavior of Binary Polymer Blends at the Phase Separation Point

**V. N. Kuleznev and L. B. Kandyrin**

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117576 Russia*

**Abstract**—Features of the variation of structure and rheological properties of polymer blends in the vicinity of the point of phase separation are considered. The phase diagrams of polymer blends are characterized by the presence of an extended region of metastable states between the binodal and spinodal curves. This feature reflects a dual character of the polymer structure in these systems, with significantly different kinetic units—macromolecules and chain segments—involved in the liquid–liquid phase transition. The transient, incomplete character of the supermolecular structure of polymer blends at the phase separation point accounts for a sharp minimum of viscosity and the extremal character of variation of the other properties, as well as for a strong dependence of the phase transition temperature on the shear stress, molecular mass distribution, relaxation time, and some other factors.