

УДК 541(64+127):532.135

РЕАКЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ¹ (Обзор)

© 2004 г. Н. А. Платэ, А. Д. Литманович, Я. В. Кудрявцев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиеva
Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Рассмотрены результаты экспериментальных и теоретических исследований реакций в смесях полимеров, осуществленных в основном в последнее десятилетие. Экспериментаторы интенсивно изучают относительно простые модельные системы: однородные и квазиоднородные расплавы, двух- и трехслойные пленки с хорошо определенными межфазными границами. Это позволяет оценивать вклады реакционной способности и диффузии в кинетику реакций, выявлять особенности реакций в межфазном слое, устанавливать механизм влияния блок-сополимеров на стабилизацию структуры смесей несовместимых компонентов и т.д. В области теории можно отметить следующие достижения. Методами линейной неравновесной термодинамики впервые детально описана эволюция структуры смеси совместимых полимеров (реагирующего и ускоряющего реакцию) под взаимным влиянием полимераналогичной реакции с внутри- и межцепочечным ускоряющими эффектами и взаимодиффузии. Описано влияние дублок-сополимера как на равновесие дисперсной смеси несовместимых полимеров, так и на динамику системы: рост частиц по механизму оствальдовского созревания, конкуренция между спинодальным распадом квазиоднородной смеси и реакцией образования дублок-сополимера *in situ*. Аналитически и методом Монте-Карло исследована эволюция молекулярно-массового и блочно-массового распределений продуктов реакции межцепочного обмена в гомогенной системе. Рассмотрен ряд нерешенных проблем в данной области.

СОДЕРЖАНИЕ

- | | |
|--|--|
| 1. Введение | 3. Стабилизация структуры дисперсных смесей дублок-сополимерами |
| 2. Полимераналогичные реакции | 3.1. Общие замечания |
| 2.1. Общие замечания | 3.2. Эксперимент |
| 2.2. Экспериментальное исследование химического межцепочечного эффекта | 3.2.1. Изменение морфологии дисперсных смесей в смесителях |
| 2.3. Реакция и взаимодиффузия в смеси совместимых полимеров | 3.2.2. Свойства межфазного слоя |
| 2.4. Реакционно-диффузионные уравнения | 3.2.3. Влияние блок-сополимеров |
| 2.5. Эволюция структуры реагирующей смеси | 3.2.4. Сшивание концевых групп <i>in situ</i> |
| 2.6. Влияние Н-связывания | 3.2.5. Рост частиц в дисперсиях, образующихся из квазиоднородных смесей |
| 2.7. Новые подходы | 3.3. Теория |
| | 3.3.1. Стабилизация структуры равновесных смесей |
| | 3.3.2. Влияние добавок дублок-сополимера на динамику фазового разделения |
| | 3.3.3. Реакция <i>in situ</i> |

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ по поддержке молодых ученых и ведущих научных школ (грант НШ-1598.2003.3) и Фонда содействия отечественной науке.

E-mail: yar@ips.ac.ru (Кудрявцев Ярослав Викторович).

- 4. Реакции межцепного обмена
 - 4.1. Общие замечания
 - 4.2. Кинетические исследования
 - 4.3. Теоретические исследования модельных систем
 - 4.4. Влияние межцепных взаимодействий
- 5. Заключение

Список литературы

1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции в смесях полимеров широко используются для улучшения их свойств, в первую очередь совместимости, и синтеза новых высокомолекулярных соединений. В книгах и обзорах рассмотрены сотни примеров химических превращений в процессах реакционного смешения [1–7]. Как следует из этих публикаций, впечатляющие достижения в производстве новых полимерных композитов методами реакционного смешения основаны главным образом на эмпирических подходах. Разумеется, такие подходы плодотворны и необходимы для этой быстро развивающейся отрасли. Однако для успешного развития технологии все более актуальной становится разработка теоретических основ реакционного смешения [8].

Теоретическое описание эволюции структуры смеси в процессе реакционного смешения является чрезвычайно трудной задачей, поскольку требует учета таких факторов, как особенности химических превращений макромолекул, в частности в межфазном слое (МФС), диффузия и фазовые переходы, вклад принудительного перемешивания и т.п. Не менее, если не более сложной задачей является исследование влияния таких факторов для экспериментаторов. Поэтому изучают особенности реакций в смесях полимеров в относительно простых модельных условиях. Для этих целей используются три типа моделей [9–15].

1. Гомогенные смеси совместимых полимеров – обычно близкой химической природы (например, ПС и *d*-ПС) – с реакционноспособными концевыми или боковыми группами. Такие смеси сохраняют гомогенность в ходе реакции и поэтому пригодны для определения кинетических параметров реакции – констант скорости, энергии активации.

2. Квазиоднородные смеси, полученные из общего раствора методами отливки [11] или лиофильной сушки [9]. Исходные тонкодисперсные смеси термодинамически нестабильны и могут использоваться для изучения конкуренции между реакцией и фазовым разделением [11], а исследование ранних стадий реакции позволяет оценить влияние структуры исходной смеси на кинетику процесса [9, 10].

3. Гетерогенные смеси с резко выраженной (в частности, плоской) межфазной границей, с помощью которых оценивают вклады реакционной способности и диффузии в процесс [14, 15]. Сравнивая данные, полученные в гомогенных и гетерогенных системах, можно выделить особенности реакции в МФС.

Важным аргументом в пользу изучения модельных реагирующих систем является возможность их теоретического анализа. Именно экспериментальные исследования реакций в простых модельных системах стимулируют постановку соответствующих теоретических задач (и наоборот). Такие исследования создают необходимую основу для изучения особенностей реакционного смешения в экструдерах и других смесителях.

В настоящей статье обсуждаются конкретные примеры экспериментальных и теоретических исследований реакций в модельных системах, в основном опубликованные в последнее десятилетие. При этом рассматриваются три типа реакций, протекающих без участия низкомолекулярных реагентов и приводящих к образованию сополимеров различного строения.

Во-первых, полимераналогичная реакция, продуктом которой являются статистические сополимеры. Здесь основная проблема – это описание эволюции структуры реагирующей смеси под совместным влиянием реакции и взаимодиффузии.

Во-вторых, реакция между концевыми группами с образованием дилок-сополимера. Рассмотрены различные аспекты стабилизирующего действия дилок-сополимера (улучшение совместимости и, следовательно, устойчивости смеси в условиях переработки и эксплуатации).

В-третьих, межцепной обмен (преимущественно переэтерификация), протекающий с образованием, в частности, мультиблок-сополимеров. Обсуждаются статистические характеристики про-

дуктов реакции и конкуренция между реакцией и фазовым разделением.

Ключевым подходом теории является анализ межцепных взаимодействий, которые определяют совместимость компонентов смеси и существенно влияют на динамику реакционного смещения, изменяя как реакционную способность, так и подвижность макромолекул [16].

2. ПОЛИМЕРАНОАЛОГИЧНЫЕ РЕАКЦИИ

2.1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Полимераналогичные реакции широко используются для химической модификации полимеров [17]. В частности, образующиеся в условиях реакционного смещения продукты полимераналогичных реакций стабилизируют полимерную смесь [18].

В ходе полимераналогичных реакций (которые относятся к классу макромолекулярных реакций) превращаются боковые группы, а основная цепь не изменяется. Эти реакции характеризуются специфическими особенностями, обусловленными длинноцепной природой полимерного реагента [17]. Развитие теории макромолекулярных реакций изложено в обзоре [19].

Теорию начали разрабатывать с рассмотрения реакций квазизолированных макромолекул в разбавленных растворах. Описаны эффекты соседних звеньев, электростатические, конформационные и конфигурационные эффекты. Наиболее детально разработана теория эффекта соседних звеньев (эффект соседа).

В соответствии с экспериментом для реакции $A \rightarrow B$ принимается, что реакционная способность центральных звеньев A в триадах AAA, AAB (BAA) и BAB характеризуется индивидуальными константами скорости k_{AA} , k_{AB} и k_{BB} соответственно. Были выведены уравнения, описывающие кинетику реакции [20], распределение звеньев [21] и композиционную неоднородность [22] образующихся статистических сополимеров. Теория позволила количественно описать результаты экспериментальных исследований различных реакций в растворах – в условиях, соответствующих модели эффекта соседа. Платэ и сотрудники внесли основополагающий вклад как в теорию, так и в экспериментальную проверку ее адекватности [17].

Однако концепция квазизолированных макромолекул неприменима к реакциям в блочном состоянии полимера (расплавы, смеси, стекло). Для таких систем необходимо учитывать межцепное взаимодействие. Первая теория химического межцепного эффекта была предложена Литмановичем [23, 24].

Принимается, что для реакции $A \rightarrow B$ в расплаве полимера реакционная способность звеньев A зависит не только от двух ближайших соседей по цепи (внутренних соседей), но и от звеньев A и B, принадлежащих другим цепям и находящихся в контакте с рассматриваемым звеном A (внешних соседей). Иными словами, реакционная способность функциональной группы полимера зависит от ее микроокружения в пространстве. Центральные звенья триад AAA, AAB (BAA) и BAB имеют разное число внутренних соседей B. Их мгновенная реакционная способность характеризуется индивидуальными коэффициентами скорости k_{AA} , k_{AB} и k_{BB} соответственно. Коэффициенты скорости зависят от времени, поскольку с конверсией изменяется внешнее микроокружение звеньев A. Эта зависимость может быть найдена на основе изучения механизма конкретной реакции. Выведенные в работе [24] уравнения позволяют описывать кинетику реакции, а также распределение звеньев в цепи и композиционную неоднородность продуктов реакции.

2.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО МЕЖЦЕПНОГО ЭФФЕКТА

Термическое разложение боковых групп поли-*трет*-бутилакрилата (ПТБА) – особенно подходящий объект для исследования межцепного эффекта в расплаве. В ходе реакции изобутилен отщепляется и покидает расплав, так что реакционная среда состоит только из макромолекул, содержащих непрореагировавшие звенья *трет*-бутилакрилата и образовавшиеся звенья акриловой кислоты. Schaefgen and Sarasohn [25] обнаружили, что реакция протекает с ускорением, но не смогли описать кинетику в терминах внутренцепного эффекта соседа. Литманович и Черкезян [26] на основе детального исследования кинетики предположили, что ускорение обусловлено взаимодействием эфирной группы с двумя карбоксильными, из которых одна или обе являются внешними соседями.



Принимая такой механизм и используя уравнения работы [24], авторы работы [26] количественно описали кинетику разложения ПТБА при разных температурах, а также кинетику разложения эфирных групп в сополимерах *трем*-бутилакрилата со стиролом различного состава [27].

Межцепной эффект ярко проявляется при разложении ПТБА в смесях (рис. 1). Так, начальная скорость реакции значительно увеличивается в смеси с полиакриловой кислотой (**ПАК**), поскольку ее карбоксильные группы ускоряют разложение [26]; напротив, полиэтиленимин (**ПЭИ**) связывает образующиеся в ходе реакции карбоксильные группы и заметно подавляет ускорение [28].

Ермаков и др. [9, 10] изучали влияние структуры исходной смеси ПТБА/ПАК на кинетику реакции. Смеси одинакового состава ПТБА/ПАК = 1/10 (звено/звено) были приготовлены лиофильной сушкой из разных растворителей: *трем*-бутанол/вода = 7/1 и диоксан/вода = 50/1.

Используя методы безызлучательной передачи энергии между включенными в полимеры флуоресцентными метками и ИК-спектроскопии, авторы работы [10] показали, что эти смеси заметно различались по степени взаимопроникновения компонентов. Как видно из рис. 2, разложение ПТБА в таких смесях описывается значительно различающимися кинетическими кривыми [9].

Первые математические модели процесса [9] учитывали влияние структуры исходной смеси, однако описать кинетику реакции на их основе не удалось. Естественно было предположить, что не только исходная структура, но и ее изменение влияет на процесс, причем структура изменяется не только за счет превращения звеньев, но и вследствие диффузионных перемещений макромолекул. Так стала очевидной необходимость включения взаимодиффузии в теорию макромолекулярных реакций в смесях полимеров. Проблема была поставлена и в первом приближении решена в работах [29–34] для смеси совместимых полимеров.

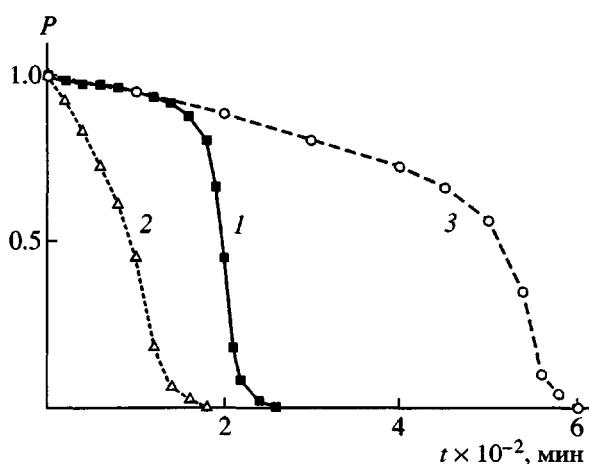


Рис. 1. Разложение ПТБА при 180°C в чистом состоянии (1) и в смесях (звено/звено) ПТБА/ПАК = 2/1 (2) и ПТБА/ПЭИ = 3/1 (3); P – доля звеньев ТБА в превращающемся ПТБА [26, 28].

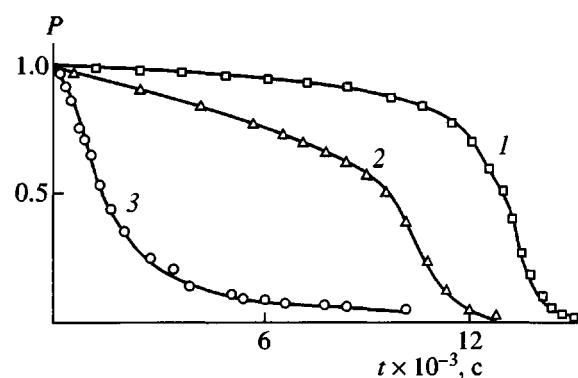


Рис. 2. Разложение ПТБА при 180°C в чистом состоянии (1) и в смесях (звено/звено) ПТБА/ПАК = 1/10, приготовленных лиофильной сушкой из растворителей диоксан/вода (2) и *трем*-бутанол/вода (3). P – доля звеньев ТБА в превращающемся ПТБА [9].

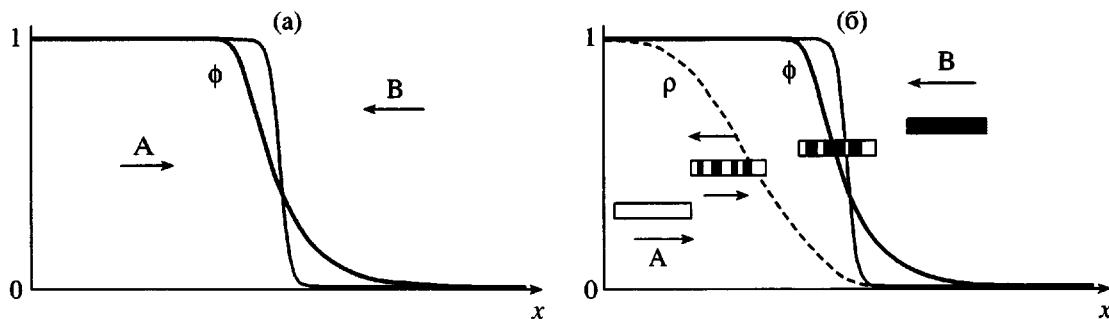


Рис. 3. Эволюция структуры смеси во времени (тонкая линия – начальный профиль МФС): а – взаимодиффузия в бинарной смеси без реакции (ϕ – объемная доля цепей А); б – диффузионные движения в реагирующей смеси (ϕ – объемная доля реагирующих цепей, ρ – объемная доля звеньев А; белые, черные и полосатые прямоугольники изображают макромолекулы А, В и частично прореагировавшие цепи соответственно).

2.3. РЕАКЦИЯ И ВЗАИМОДИФФУЗИЯ В СМЕСИ СОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Взаимодиффузия в смесях без реакции широко исследуется и теоретически и экспериментально [35]. Обычно рассматривается бинарная смесь совместимых гомополимеров А и В, вначале разделенных узкой межфазной границей. Эволюция структуры смеси описывается изменяющимся во времени профилем объемной доли ϕ цепей А (рис. 3а).

Пусть теперь в смеси протекает реакция: звенья А превращаются в звенья В, причем звенья В ускоряют реакцию (межцепной эффект). В этом случае во взаимодиффузию включаются новые факторы [32, 34].

Во-первых, в полимерных системах диффундируют цепи, а реагируют звенья. Поэтому профили объемных долей ϕ (реагирующих цепей) и ρ (реагирующих звеньев А) в ходе реакции не совпадают (рис. 3б), и такое расхождение влияет как на взаимодиффузию, так и на кинетику реакции.

Во-вторых, продукты макромолекулярных реакций (сополимеры АВ) неоднородны по составу, так что изначально бинарная смесь в ходе реакции становится существенно многокомпонентной.

В-третьих, заметим, что частично превращенная цепь, показанная на рис. 3б в виде заштрихованного прямоугольника, может диффундировать как влево, где находятся цепи с большим содержанием звеньев А, так и вправо, где преобладают прореагировавшие в большей степени цепи. Как следствие, помимо двух противо-

положных потоков реагирующих и ускоряющих реакцию цепей возникает новый тип диффузионных движений – диффузионное перемещивание цепей разного состава.

Таким образом, задача описания эволюции структуры реагирующей смеси достаточно сложна и ее целесообразно решать сначала для относительно простой модели, которая, тем не менее, отражает основные особенности процесса.

Яшин и др. [32] рассматривали диффузию в смеси, первоначально состоявшей из двух пленок совместимых гомополимеров А и В с длинами цепей N_A и N_B , разделенных узкой межфазной границей; в смеси протекает необратимая реакция $A \rightarrow B$, при этом звенья В ускоряют реакцию, так что звенья А превращаются по трем независимым маршрутам: а) самопроизвольно, независимо от окружения, с константой скорости α ; б) при взаимодействии с одним внутренним соседом В с константой скорости β (эффект внутреннего соседа; влияние двух соседей по цепи принимается аддитивным); в) при контакте с внешним соседом В с константой скорости γ (межцепной эффект).

Отметим, что подобный механизм был экспериментально установлен для упомянутой выше реакции термического разложения ПТБА.

Если система находится в локальном равновесии, то для описания эволюции ее структуры можно использовать методы линейной неравновесной термодинамики [36]. Предположение о локальном равновесии накладывает два ограничения [32, 33].

1. За время τ_{react} превращения звена А реагирующая цепь диффундирует на расстояние L_{diff} порядка ее размера R_0 :

$$\frac{L_{\text{diff}}}{R_0} \sim \left(\frac{D_s \tau_{\text{react}}}{R_0^2} \right)^{1/2} \geq 1,$$

где D_s – коэффициент самодиффузии цепи; иными словами, реакция достаточно медленна, так что диффузия поддерживает локальное равновесие в системе.

2. Внутри малой области (размером R_0) изменение объемной доли $\nabla\phi$ реагирующих цепей невелико по сравнению со средним локальным значением этой величины ϕ :

$$\frac{|\nabla\phi|}{\phi} R_0 \ll 1$$

Авторы работы [32] разработали сокращенное описание процессов в системе, введя три макроскопические переменные: ϕ , ρ_1 – объемную долю звеньев А и ρ_2 – объемную долю диад АА.

Эволюция структуры смеси описывается уравнениями генерального баланса

$$\begin{aligned} \frac{\partial\phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\operatorname{div}\mathbf{J}_\phi(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial\rho_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} &= -\operatorname{div}\mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) + f_i, \quad i = 1, 2, \end{aligned} \quad (1)$$

где f_1 и f_2 – вклады реакции:

$$\begin{aligned} \bar{f}_1 &= -\left(\alpha + 2\beta\left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) + \gamma(1 - \rho_1)\right)\rho_1 \\ f_2 &= -2\left(\alpha + \beta\left(1 - \frac{\rho_2}{\rho_1}\right) + \gamma(1 - \rho_1)\right)\rho_2, \end{aligned} \quad (2)$$

\mathbf{J}_ϕ и \mathbf{J}_i ($i = 1, 2$) – потоки соответствующих переменных. Потоки пропорциональны градиентам химических потенциалов при постоянной температуре [36]

$$\mathbf{J}_i = -\frac{1}{k_B T} \sum_{j=0}^2 \Lambda_{ij} \nabla \mu_j, \quad (3)$$

где Λ_{ij} – кинетические коэффициенты Онзагера, причем согласно соотношениям Онзагера $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji}$.

Химические потенциалы можно рассчитать по известным соотношениям

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \frac{\partial F(\phi, \rho_1, \rho_2)}{\partial \phi}, \quad \mu_1 = \frac{\partial F(\phi, \rho_1, \rho_2)}{\partial \rho_1}, \\ \mu_2 &= \frac{\partial F(\phi, \rho_1, \rho_2)}{\partial \rho_2} \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $F(\{\rho_i\})$ – плотность свободной энергии для локально равновесной смеси при фиксированных значениях $\phi(\mathbf{r}, t)$, $\rho_1(\mathbf{r}, t)$ и $\rho_2(\mathbf{r}, t)$. Таким образом, чтобы описать эволюцию структуры реагирующей смеси, необходимо найти плотность свободной энергии и коэффициенты Онзагера.

2.4. РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЕ УРАВНЕНИЯ

Используя метод квазиравновесного статистического оператора [37], Яшин и др. [32] получили следующее уравнение для плотности свободной энергии:

$$\begin{aligned} \frac{F(\phi, \rho_1, \rho_2)}{k_B T} &= \frac{\phi}{N_A} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_B} \ln(1-\phi) + \\ &+ \rho_2 \ln \rho_2 + 2(\rho_1 - \rho_2) \ln(\rho_1 - \rho_2) + \\ &+ (\phi - 2\rho_1 - \rho_2) \ln(\phi - 2\rho_1 - \rho_2) - \\ &- \rho_1 \ln \rho_1 - (\phi - \rho_1) \ln(\phi - \rho_1) + \chi \rho_1 (1 - \rho_1) \end{aligned} \quad (5)$$

Первые два члена в правой части уравнения (5) соответствуют энтропии смешения S_{tr} реагирующих и нереагирующих (В) цепей, последний член отражает энергию взаимодействия звеньев (χ – параметр Флори–Хаггинаса). Это обычные составляющие свободной энергии смешения Флори. Однако остальные члены являются существенно новыми составляющими – это структурный вклад в энтропию S_{str} , обусловленный неидентичностью реагирующих цепей.

Кинетические коэффициенты Онзагера можно записать в матричной форме, используя соотношения Кубо–Грина [37].

$$\Lambda = \Lambda_{\text{inter}} \begin{pmatrix} 1 & P_1 & P_2 \\ P_1 & P_1^2 & P_1 P_2 \\ P_2 & P_1 P_2 & P_2^2 \end{pmatrix} + \Lambda_A \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{11}^2 & \sigma_{12}^2 \\ 0 & \sigma_{12}^2 & \sigma_{22}^2 \end{pmatrix} \quad (6)$$

Здесь $P_1 = \rho_1/\phi$ и $P_2 = \rho_2/\phi$ – вероятности найти звено А и диаду АА в реагирующих цепях соответственно. Содержащиеся во втором члене ковариации σ_{ij}^2 рассчитывают (предполагается, что статистика реагирующих макромолекул описывается марковской цепью первого порядка), используя следующие соотношения [17]:

$$\begin{aligned} N_A \sigma_{11}^2 &= P_1(1 - P_1) \frac{1 + \vartheta}{1 - \vartheta} \\ N_A \sigma_{12}^2 &= 2 \frac{P_2(1 - P_1)}{1 - \vartheta} \\ N_A \sigma_{22}^2 &= P_2(1 - P_2) + 2 \frac{P_2^2(1 - P_1)}{P_1(1 - \vartheta)}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\vartheta = \frac{P_2 - P_1^2}{P_1(1 - P_1)}$.

Первый член в правой части уравнения (6) учитывает взаимодиффузию гомополимера В и сополимера АВ, а второй описывает взаимодиффузию статистических сополимерных цепей разного состава.

Кинетический коэффициент Λ_{inter} соответствует либо теории медленной диффузии [38]

$$\Lambda_{\text{inter}}^{(\text{slow})} = \frac{\Lambda_A \Lambda_B}{\Lambda_A + \Lambda_B} \quad (8)$$

либо теории быстрой диффузии [39]

$$\Lambda_{\text{inter}}^{(\text{fast})} = (1 - \phi)^2 \Lambda_A + \phi^2 \Lambda_B, \quad (9)$$

где $\Lambda_A = \phi N_A D_A$, $\Lambda_B = (1 - \phi) N_B D_B$, а D_A и D_B – коэффициенты самодиффузии цепей сополимера АВ и гомополимера В соответственно. Согласно теории рептаций, коэффициент самодиффузии цепи длиной N равен [40]

$$D = \frac{k_B T N_e}{z N^2}$$

Здесь z – коэффициент трения (в расчете на мономерное звено) для цепи, движущейся вдоль трубы, N_e – число звеньев цепи между зацеплениями.

Подставляя соотношения (3)–(7) в выражение (1), можно получить реакционно-диффузионные уравнения в наиболее симметричной форме в терминах переменных ϕ , P_1 , P_2 [32]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= \nabla \{ D_{\text{coop}} \nabla \phi - 2\chi P_1 \phi \Lambda_{\text{inter}} \nabla P_1 \} \\ \frac{\partial (P_1 \phi)}{\partial t} &= \nabla \{ P_1 (D_{\text{coop}} - 2\chi \sigma_{11}^2 \Lambda_A) \nabla \phi \} + \\ &+ \nabla \{ \phi (D_A - 2\chi (P_1^2 \Lambda_{\text{inter}} + \sigma_{11}^2 \Lambda_A)) \nabla P_1 \} + f_1 \\ \frac{\partial (P_2 \phi)}{\partial t} &= \nabla \{ (P_2 D_{\text{coop}} - 2\chi P_1 \sigma_{12}^2 \Lambda_A) \nabla \phi \} - \\ &- 2\chi \nabla \{ (P_1 P_2 \Lambda_{\text{inter}} + \sigma_{12}^2 \Lambda_A) \phi \nabla P_1 + \phi D_A \nabla P_2 \} + f_2, \end{aligned} \quad (10)$$

где $D_{\text{coop}} = \Lambda_{\text{inter}} \left(\frac{1}{N_A \phi} + \frac{1}{N_B (1 - \phi)} - 2\chi P_1^2 \right)$ коэффициент кооперативной диффузии, вклады реакции f_1 и f_2 рассчитывают согласно уравнениям (2), а ковариации σ_{11}^2 и σ_{12}^2 – по соотношениям (7); кинетический коэффициент Λ_{inter} дается формулой (8) или (9) для модели медленной или быстрой диффузии соответственно.

2.5. ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ РЕАГИРУЮЩЕЙ СМЕСИ

Первичная структура полимерной смеси характеризуется пространственным распределением макромолекул разного состава и определяет свойства смеси (как распределение звеньев в цепи определяет свойства сополимера). Реакционно-диффузионные уравнения (10) как раз и позволяют описать эволюцию структуры реагирующей смеси.

Численные расчеты Платэ и др. [29, 32–34] выявили ряд характерных особенностей процесса. Рассмотрим одну из них. Выше уже отмечались два вида диффузионных движений в реагирующей смеси. Первый – это противоположные потоки реагирующих и нереагирующих цепей, что приводит к проникновению цепей В в область А. Второй – это диффузионное перемешивание реагирующих цепей разного состава. Вклад диффузионного перемешивания в случае сильного межцепного ускорения показан на рис. 4. Если таким перемешиванием пренебречь, то, согласно расчетам [29], реакция должна протекать только в тех областях системы, куда проникли цепи В (рис. 4а). Однако вычисления с учетом диффузионного перемешивания показали, что за то же время реакция распространилась на всю область, занятую реагирующими цепями (рис. 4б), так что конвер-

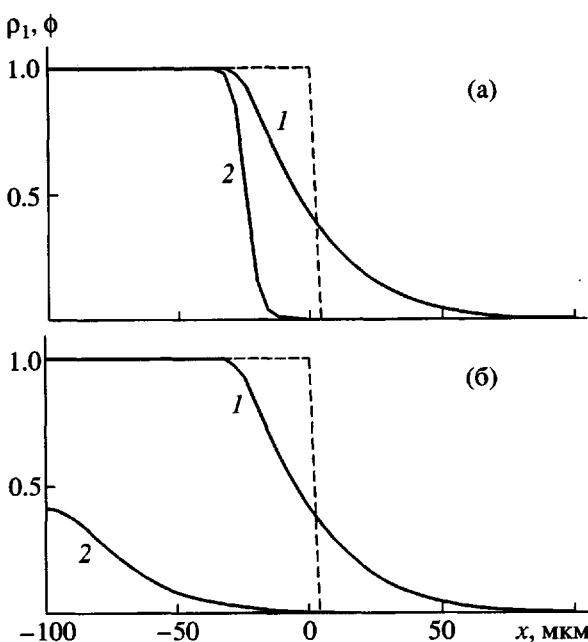


Рис. 4. Влияние диффузионного перемешивания реагирующих цепей на кинетику реакции [33]. Профили объемных долей реагирующих цепей ϕ (1) и звеньев А ρ_1 (2), построенные без учета (а) и с учетом перемешивания (б). Штриховые линии – начальный профиль МФС. $N_A = 500$, $N_B = 2000$, $\alpha = \beta = 0$, $\gamma = 5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $\chi = 0$, время $17.5 \times 10^4 \text{ с}$.

сия значительно увеличилась [32–34]. Таким образом, диффузионное перемешивание может заметно влиять на кинетику реакции. Относительные вклады перемешивания реагирующих цепей разного состава и проникновения цепей В зависят от подвижности компонентов [32]. Рисунок 4 четко демонстрирует расхождение профилей ϕ и ρ_1 , отражающих движение фронта диффузии и реакции соответственно.

Оба вида диффузионных движений изменяют внешнее микрокружение звеньев А, воздействуя этим на их реакционную способность. В свою очередь, реакция влияет на подвижность цепей, изменения коэффициенты Онзагера согласно уравнению (6). Таким образом, структура смеси изменяется при совместном протекании реакции и взаимодиффузии, т.е. под действием как химического, так и физического межцепных эффектов.

Следует подчеркнуть, что теория позволяет описать детальную структуру смеси [32–34]. Так, можно рассчитать не только профили объемных долей реагирующих цепей ϕ и их среднего состава

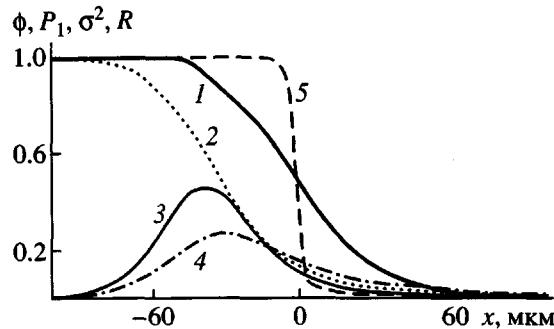


Рис. 5. Детальное описание структуры смеси [33]: ϕ – объемная доля реагирующих цепей (1); P_1 – средняя доля звеньев А в реагирующих цепях (2); σ^2 – дисперсия композиционного распределения реагирующих цепей (3); $R = 2P(\text{AB})$ – вероятность границы между последовательностями А и В (4); начальный профиль МФС (5). $N_A = 500$, $N_B = 2000$, $\chi = -0.01$, $\alpha = 0$, $\beta = \gamma = 2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, время $1 \times 10^{-5} \text{ с}$.

P_1 , но профили таких характеристик, как дисперсия композиционной неоднородности реагирующих цепей σ^2 и вероятность границы между последовательностями звеньев А и В $R = 2P(\text{AB})$ (рис. 5).

Заметим, что получить столь детальную информацию экспериментально чрезвычайно трудно. Между тем такие данные представляются весьма ценными для углубленных исследований связи между структурой продуктов реакционного смещения и их свойствами.

2.6. ВЛИЯНИЕ Н-СВЯЗЫВАНИЯ

Кудрявцев и др. [41] ввели в теорию рассмотрение водородных связей (Н-связывание). Обратимое Н-связывание изменяет как свободную энергию, так и коэффициенты диффузии цепей, влияя таким образом на эволюцию структуры реагирующей смеси.

В модели реакции учтены результаты исследования термической деструкции звеньев *трет*-бутилакрилата (А) с образованием звеньев акриловой кислоты (В) в сополимерах *трет*-бутилакрилата со стиролом [27]. В этой системе звенья стирола (С) являются инертными разбавителями. Учтено также, что при исследовании деструкции ПТБА наблюдали образование Н-связей между карбоксильными ОН-группами и карбонильными группами [26].

В работе [41] рассмотрена модель, соответствующая реакции в смеси сополимеров *трет*-бутилакрилат–стирол и акриловая кислота–стирол, причем оба сополимера обогащены стиролом (90 мол. %). Н-связи образуются между OH-группами (донар) звеньев В и С=O-группами (акцептор) звеньев А и В. Два звена акриловой кислоты связываются между собой посредством двух Н-связей.

Таким образом, рассматривается реакция A → B в смеси сополимеров АС и ВС. Звенья А превращаются в звенья В: 1) с константой скорости α_1 в любом локальном окружении; 2) с константой скорости β_1 , если звено А имеет одного внутреннего и одного внешнего соседа В; 3) с константой скорости γ_1 , если звено А имеет двух внешних соседей В.

В ходе реакции сополимер АС превращается в тройной сополимер АВС и в конечном счете – в сополимер ВС.

В смеси идет обратимое образование Н-связей:



при этом любое звено не связывается одновременно с двумя и более звеньями. Для описания эволюции структуры смеси использованы подходы линейной неравновесной термодинамики, предложенные в работах [29–34]. Однако авторы работы [41] модифицировали эти подходы, чтобы учесть Н-связывание. Были выбраны следующие переменные сокращенного описания: объемные доли звеньев А, В и С в реагирующих цепях (в начале процесса цепи АС) $\phi_1(r, t)$, $\phi_2(r, t)$, $\phi_3(r, t)$; объемные доли звеньев В и С в цепях ВС $\phi_4(r, t)$, $\phi_5(r, t)$. Тогда объемная доля реагирующих цепей $\phi = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3$.

Вклад Н-связывания в свободную энергию учитывается на основе весьма простого комбинаторного метода, который впервые ввел Veysman [42] и обобщили Panayiotou и Sanchez [43]:

$$\begin{aligned} \frac{F_H}{k_B T} = & \phi_1(v_{AB} - v_{AB}^{(1)}) + \phi_1 \ln \frac{1 - v_{AB}}{1 - v_{AB}^{(1)}} + \\ & + (\phi_2 + \phi_4)v_{BB}/2 - \phi_2 v_{BB}^{(1)}/2 - \phi_4 v_{BB}^{(2)}/2 + \\ & + (\phi_2 + \phi_4) \ln (1 - v_{AB}\phi_1/(\phi_2 + \phi_4) - v_{BB}) - \\ & - \phi_2 \ln (1 - v_{AB}^{(1)}\phi_1/\phi_2 - v_{BB}^{(1)}) - \phi_4 \ln (1 - v_{BB}^{(2)}) \end{aligned}$$

Здесь v_{AB} и v_{BB} – средняя доля звеньев А и В, образующих в рассматриваемой смеси Н-связи АВ и ВВ соответственно; $v_{AB}^{(1)}$, $v_{BB}^{(1)}$ – такие же доли в чистом сополимере АВС и $v_{BB}^{(2)}$ – доля Н-связанных звеньев В в чистом сополимере ВС. В тепловом равновесии величины $\{v_j\}$ можно выразить в терминах $\{\phi_i\}$, решив следующие уравнения:

$$K_A(\phi_2 + \phi_4)(1 - v_{AB})(1 - v_{AB}\phi_1/(\phi_2 + \phi_4) - v_{BB}) = v_{AB}$$

$$K_B(\phi_2 + \phi_4)(1 - v_{AB}\phi_1/(\phi_2 + \phi_4) - v_{BB})^2 = v_{BB}$$

Коэффициент диффузии цепи с \bar{k} Н-связями находят по методу Leibler и др. [44] как сумму трех членов:

$$D = D_0(\epsilon_{in} + \epsilon_{end} + \epsilon_f),$$

где D_0 – коэффициент диффузии той же цепи без Н-связей, ϵ_{in} отражает вклад диффузационного движения внутренних (между Н-связанными звеньями) участков цепи:

$$\begin{aligned} \epsilon_{in} = & \frac{N}{N_e^2 4 N^5} \tau_e \sum_{m=1}^{N-1} (N-m-1) \left(1 - \frac{\bar{k}}{N}\right)^{m-1} \times \\ & \times \begin{cases} m^4; & m < m^* \\ m^{*3} \sqrt{mm^*}; & m \geq m^* \end{cases} \end{aligned}$$

$$m^* \approx \sqrt[3]{N_e^2 N \tau / (\tau_e \bar{k})},$$

ϵ_{end} учитывает движения свободных концов цепи:

$$\epsilon_{end} = \frac{N}{N_e^2 8 N^4} \tau_e \sum_{m=1}^{N-1} \left(1 - \frac{\bar{k}}{N}\right)^{m-1} \begin{cases} m^4; & m < m^* \\ m^{*3} \sqrt{mm^*}; & m \geq m^* \end{cases}$$

ϵ_f – вклад движения совершенно свободной цепи (с учетом вероятности найти свободную цепь):

$$\varepsilon_f = \left(1 - \frac{\bar{k}}{N}\right)^N \begin{cases} 1; & N < N^* \\ N^*/N; & N \geq N^* \end{cases}, \quad N^* \approx N_e \sqrt{\tau / (\tau_e \bar{k})}$$

(N_e – число звеньев между зацеплениями, τ_e – время Рауза для отрезка из N_e звеньев, τ – среднее время жизни Н-связи.)

Кудрявцев и др. [41] получили реакционно-диффузионные уравнения в форме

$$\frac{\partial \Phi_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \left(\sum_{j,k} \Lambda_{ij} \frac{\partial^2 F(\{\Phi_i\}) / k_B T}{\partial \Phi_j \partial \Phi_k} \nabla \Phi_k \right) + f_i \quad (11)$$

Здесь f_i – химические источники, отражающие кинетику реакции:

$$f_1 = -f_2 = -\alpha_1 \Phi_1 - (\gamma_1 + 2\beta_1) \Phi_1 (\Phi_2 + \Phi_4)^2$$

$$f_3 = f_4 = f_5 = 0$$

Проведенные по уравнениям (11) численные расчеты позволили описать влияние Н-связывания на взаимодиффузию и эволюцию структуры смеси. Как видно на рис. 6, даже при малом содержании реагирующих и ускоряющих групп (как принято в модели – по 10% в сополимерах со стиролом) фронты реакции и диффузии заметно разделяются, что в принципе допускает сопоставление теории с экспериментом.

Заметим, что как Яшин и др. [32], так и Кудрявцев и др. [41] обсуждали возможности экспериментальной проверки теорий, однако до сих пор предложенные эксперименты (правда, весьма сложные) не были осуществлены.

Здесь уместно обсудить существенную методологическую проблему. При рассмотрении термодинамики многокомпонентной несжимаемой смеси вводят обменные химические потенциалы, которые определяют как изменение свободной энергии в результате замены молекулы одного сорта на молекулу другого. Для несжимаемой полимерной смеси используют соответственно обменные потенциалы по отношению к мономерным звеньям μ_{unit} [29–34, 41, 45]. Однако замена одного звена на звено другого сорта невозможна без разрыва химических связей, так что величина μ_{unit} , казалось бы, не имеет ясного физического смысла. Возникает вопрос: правомерно ли ее использование при анализе термодинамики реаги-

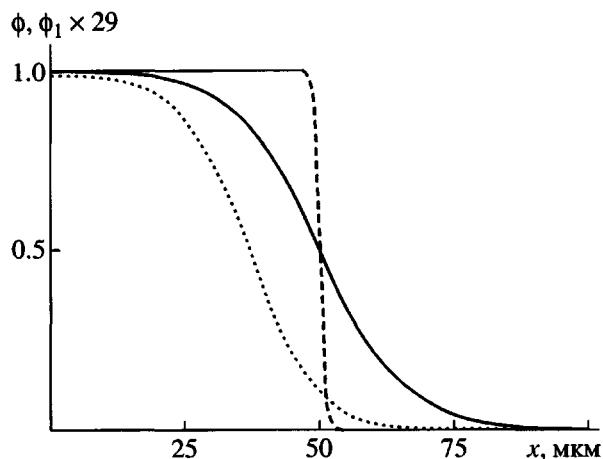


Рис. 6. Эволюция структуры реагирующей смеси с учетом Н-связывания [41]. Профили объемных долей реагирующих цепей ϕ (сплошная линия) и звеньев А $\phi_1 \times 29$ (пунктир, масштаб увеличен для наглядности); штриховая линия – начальный профиль МФС. Время 1.02×10^5 с.

рующей полимерной смеси? Эта проблема была недавно рассмотрена Кудрявцевым и др. [46].

2.7. НОВЫЕ ПОДХОДЫ

Авторы работы [46] впервые описали взаимодиффузию в смеси совместимых гомополимера В и статистического сополимера АВ с любым распределением звеньев. При этом использовали обменный химический потенциал цепей μ_i , равный изменению свободной энергии смеси при замене цепи гомополимера В на цепь сополимера АВ, содержащую i звеньев типа А, т.е. величину, имеющую ясный физический смысл (предполагается, что цепи гомополимера и сополимера равны по длине). В частных случаях бернуллиева и одноМарковского сополимера АВ диффузионные уравнения совпадали с уравнениями, выведенными для таких же смесей с использованием обменного химического потенциала μ_{unit} [29–34]. Это совпадение свидетельствует о правомерности использования обменного химического потенциала звеньев μ_{unit} в термодинамике полимерных смесей (это касается и других фрагментов цепи, например диад АА, μ_{AA} и т.п.).

В работе [46] предложен также новый и весьма простой вывод уравнений для структурной энтропии марковского сополимера – составляющей свободной энергии реагирующей смеси. Как известно [17, 47, 48], строение цепи статистического

сополимера – продукта полимераналогичной реакции, протекающей в однородной равновесной смеси, – может быть описано точно. В неоднородной системе необходимо учитывать взаимодиффузию, и в этом случае точное решение для параметров распределения звеньев неизвестно. Используя конечный набор переменных – вероятностей последовательностей звеньев заданной длины (диад, триад, тетрад и т.д.), можно получить приближенные решения – например марковские приближения.

Структуру марковских сополимеров можно характеризовать информационной энтропией h_{inf} . Эта величина вводится в теории информации как мера упорядоченности случайных последовательностей [48]:

$$h_{\text{inf}} = -\lim_{k \rightarrow \infty} \sum_{U_k} p_{U_k} \log_m p_{U_k}, \quad (12)$$

где p_{U_k} – вероятность выборочной последовательности U_k длиной k , m – число возможных состояний элемента последовательности.

Выражение для информационной энтропии одномарковского сополимера, состоящего из звеньев двух типов А и В, имеет вид [48]

$$h_{\text{inf}} = -p_{AA} \log_2 p_{AA} - 2p_{AB} \log_2 p_{AB} - p_{BB} \log_2 p_{BB} + p_A \log_2 p_A + p_B \log_2 p_B \quad (13)$$

Здесь $p_A = \rho_1/\phi$, $p_B = 1 - p_A$ – вероятности того, что наугад выбранное звено сополимера имеет тип А или В соответственно, p_{AA} , p_{AB} , p_{BB} – аналогичные вероятности для диад АА, АВ и ВВ.

В работе [29] было показано, что смесь, в которой сополимер АВ образуется в ходе полимераналогичной реакции, является термодинамической системой. Как известно, структурная составляющая энтропии термодинамической системы однозначно связана с информационной энтропией этой системы. Структурная энтропия при описании смеси в терминах переменных ϕ , ρ_1 , ρ_2 (уравнение (5)) имеет вид

$$\begin{aligned} S_{\text{str}}(\phi, \rho_1, \rho_2)/k_B &= \\ &= \rho_1 \ln \rho_1 + (\phi - \rho_1) \ln (\phi - \rho_1) - \rho_2 \ln \rho_2 - \\ &\quad - 2(\rho_1 - \rho_2) \ln (\rho_1 - \rho_2) - \\ &\quad - (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \ln (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \end{aligned} \quad (14)$$

Сравнивая выражения (13) и (14), легко обнаружить, что они связаны простым соотношением

$$S_{\text{str}}/k_B = \phi h_{\text{inf}} \ln 2 \quad (15)$$

Следовательно, описание реагирующей смеси в терминах переменных ϕ , ρ_1 , ρ_2 в точности соответствует одномарковскому приближению. Таким образом, этот результат, достаточно очевидный для однородной смеси, распространяется и на неоднородную систему, в которой протекает взаимодиффузия.

Отметим, что получить выражение (13) для информационной энтропии значительно проще, чем формулу (14) для термодинамической структурной энтропии. Исходя из этого, можно рекомендовать использование информационной энтропии для расчета структурной составляющей энтропии в любой термодинамической системе, содержащей статистические сополимеры. В качестве примера в работе [46] применяли этот подход для более детального описания строения продукта реакции.

Как указано выше, в работах [31–34] строение реагирующих цепей было описано в одномарковском приближении. Более детальное двумарковское приближение требует увеличения числа переменных, и решить задачу методом квазиравновесного статистического оператора не удалось вследствие возрастающего объема громоздких расчетов. Между тем применение информационной энтропии существенно упрощает проблему.

В двумарковском приближении распределение звеньев в цепях сополимера определяется вероятностями шести типов триад: p_{AAA} , p_{AAB} , p_{ABA} , p_{ABB} , p_{BAA} , p_{BBB} , которые можно выразить через переменные ϕ , ρ_1 , ρ_2 , ρ_{3A} , ρ_{3B} , где $\rho_1 = p_A/\phi$, $\rho_2 = p_{AA}/\phi$, $\rho_{3A} = p_{AAA}/\phi$, $\rho_{3B} = p_{ABA}/\phi$. Выражение для информационной энтропии имеет вид

$$\begin{aligned}
 h_{\text{inf}} = & -p_{\text{AAA}} \log_2 p_{\text{AAA}} - 2p_{\text{AAB}} \log_2 p_{\text{AAB}} - \\
 & -p_{\text{ABA}} \log_2 p_{\text{ABA}} - 2p_{\text{ABB}} \log_2 p_{\text{ABB}} - p_{\text{BAB}} \log_2 p_{\text{BAB}} - \\
 & -p_{\text{BBB}} \log_2 p_{\text{BBB}} + p_{\text{AA}} \log_2 p_{\text{AA}} + \\
 & + 2p_{\text{AB}} \log_2 p_{\text{AB}} + p_{\text{BB}} \log_2 p_{\text{BB}}
 \end{aligned} \quad (16)$$

Здесь p_{AAA} , p_{AAB} , p_{ABA} , p_{ABB} , p_{BAB} , p_{BBB} – вероятности нахождения соответствующих триад. Используя формулу (15) и выражая вероятности триад и диад через переменные $\{\rho_i\}$, получаем формулу для термодинамической структурной энтропии

$$\begin{aligned}
 S_{\text{str}}/k_B = & -\rho_{3A} \ln \rho_{3A} - 2(\rho_2 - \rho_{3A}) \ln (\rho_2 - \rho_{3A}) - \\
 & -\rho_{3B} \ln \rho_{3B} - 2(\rho_1 - \rho_2 - \rho_{3B}) \ln (\rho_1 - \rho_2 - \rho_{3B}) - \\
 & -(\rho_1 - 2\rho_2 + \rho_{3A}) \ln (\rho_1 - 2\rho_2 + \rho_{3A}) - \\
 & -(\phi - 3\rho_1 + 2\rho_2 + \rho_{3B}) \ln (\phi - 3\rho_1 + 2\rho_2 + \rho_{3B}) + \\
 & + \rho_2 \ln \rho_2 + 2(\rho_1 - \rho_2) \ln (\rho_1 - \rho_2) + \\
 & + (\phi - 2\rho_1 + \rho_2) \ln (\phi - 2\rho_1 + \rho_2)
 \end{aligned} \quad (17)$$

Два других вклада в свободную энергию смеси $F(\{\rho_i\})$ – трансляционная энтропия цепей и энергия взаимодействия звеньев (посредством вандер-ваальсовых сил) – будут такими же, как и при описании в терминах переменных ϕ , ρ_1 , ρ_2 (уравнение (5)). Поэтому выражение для свободной энергии в двумарковском приближении принимает вид [46]

$$\begin{aligned}
 \frac{F(\phi, \rho_1, \rho_2, \rho_{3A}, \rho_{3B})}{k_B T} = & \\
 = & \frac{\phi}{N_c} \ln \phi + \frac{1-\phi}{N_h} \ln (1-\phi) - \frac{S_{\text{str}}}{k_B} + \chi \rho_1 (1-\rho_1)
 \end{aligned} \quad (18)$$

Используя это уравнение, можно описать кинетику реакции и распределение звеньев в реагирующих цепях точнее, чем в одномарковском приближении.

Таким образом, в цикле работ [29–34, 41, 46] впервые поставлена и в первом приближении решена задача теоретического описания эволюции структуры полимерной смеси под совместным влиянием полимераналогичной реакции и взаимодиффузии.

3. СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНЫХ СМЕСЕЙ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ

3.1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Диблок-сополимеры, полученные по реакции сшивания концевых групп заранее или *in situ*, широко используются как компатабилизаторы – для улучшения совместимости полимерных смесей, стабилизации их структуры [1, 4–6]. В связи с этим изучается влияние диблок-сополимеров на формирование и стабильность дисперсных смесей в экструдерах и других смесителях. В случае сополимеров, образующихся *in situ*, возникают специфические задачи исследования: каковы относительные вклады в кинетику сшивания реакционной способности концевых групп и диффузии цепей к межфазной границе, где и происходит реакция (иными словами, является ли реакция химически или диффузионно контролируемой); каковы особенности сшивания концов в МФС, по сравнению с реакцией в гомогенной системе? Кроме того, тонкодисперсные структуры могут формироваться из искусственно приготовленных квазиоднородных смесей в процессе фазового разделения. В этом случае изучается влияние диблок-сополимера на рост частиц.

В разделе 3.2 рассматриваются экспериментальные исследования перечисленных проблем. Соответствующие теоретические работы анализируются в разделе 3.3.

3.2. ЭКСПЕРИМЕНТ

3.2.1. Изменение морфологии дисперсных смесей в смесителях

Sundararaj и др. [49] изучали эволюцию фазовой морфологии смесей ПС/ПА = 80/20 и ПС/ПП = 80/20 в процессе смешения в экструдере. При смешении в исходных тонких листах образовывались пустоты, которые увеличивались благодаря поверхностному натяжению и сливались, так что возникали нити дисперсной фазы; нити неустойчивы и под действием принудительного перемешивания распадались на частицы. Частицы уменьшались вплоть до субмикронного размера, в основном на стадии размягчения. Аналогичные изменения морфологии наблюдались и в смесителях периодического действия.

Позднее Sundararaj и Macosko [50] исследовали формирование тонких дисперсий более детально,

используя различные компоненты, в том числе функционализированные полимеры, например ПС с концевыми оксазолиновыми группами и со-полимер стирола с малеиновым ангидридом. Оказалось, что даже при очень низкой концентрации дисперсной фазы ($\leq 0.5\%$) существует предельный размер частиц (~0.35–2.0 мкм для разных систем). С увеличением концентрации дисперсной фазы размеры частиц возрастают в результате коалесценции. При перемешивании силы вязкого движения матрицы деформируют капли дисперсной фазы, а силы поверхностного натяжения и эластичность капли препятствуют деформации. С увеличением скорости сдвига вязкость матрицы уменьшается и устойчивость капли растет, так что существует оптимальная скорость сдвига для приготовления наиболее тонкодисперсной смеси. Добавка диблок-сополимера или использование функционализированных полимеров подавляет коалесценцию. Особенно эффективна реакция *in situ*: даже 1 мас. % реагирующих компонентов достаточно для стабилизации морфологии смеси.

3.2.2. Свойства межфазного слоя

Свойства дисперсных смесей несовместимых полимеров во многом определяются взаимодействием компонентов в МФС. И в таких смесях именно в МФС протекают реакции сшивания концевых групп с образованием диблок-сополимеров. Поэтому в последнее время интенсивно изучаются свойства МФС и влияние блок-сополимеров на статику и динамику полимерных смесей, а также на реакцию сшивания *in situ*.

В этой связи заслуживают внимания работы Macosko и др. [51–53]. Прежде всего отметим новый метод анализа изображений двумерных микрографий, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволяющий определять площадь межфазной поверхности [51]. В частности, для смеси ПЭО/ПС показано, что площадь МФС (в расчете на единицу объема) максимальна при составе смеси, соответствующем переходу от структуры “капли в матрице” к взаимопроникающим непрерывным фазам.

Cole и др. [52] изучали экспериментально адгезию между двумя пленками несовместимых полимеров (использовали в разных комбинациях ПС, ПП, ПММА и другие гомополимеры). Авторы показали, что существенный вклад в адгезию вно-

сит плотность межфазных зацеплений, т.е. степень перепутанности цепей в МФС.

Zhao и Macosko [53] измеряли вязкость сдвига в многослойных пленках для разных пар полимеров (ПС/ПММА, ПЭ/ПС и т.п.) и показали, что реологические характеристики пленок во многом определяются проскальзыванием слоев вдоль МФС. Авторы объясняют этот эффект меньшей плотностью зацеплений и соответственно пониженней вязкостью в МФС (заметим, однако, что и взаимодействия Ван-дер-Ваальса между несовместимыми полимерами в МФС более слабые, чем внутри каждой из фаз).

3.2.3. Влияние блок-сополимеров

Park и Roe [54] отмечают два фактора, обуславливающие благоприятное влияние блок-сополимеров на морфологию смеси: цепи блок-сополимера в МФС увеличивают адгезию между фазами [55]; блок-сополимер способствует уменьшению размеров частиц благодаря понижению поверхностного натяжения в МФС.

Sundararaj и Macosko [50] на основе собственных экспериментальных данных заключили, что основной вклад в стабилизирующее влияние блок-сополимера на структуру смеси вносит не понижение поверхностного натяжения, а подавление коалесценции частиц (капель).

Macosko и др. [56] различают влияние блок-сополимера на динамическую (при смешении) и статическую (при отжиге) коалесценцию. Авторы работы [56] смешивали в расплаве ПММА и ПС (30/70), ПММА диспергировался до частиц субмикронного размера. При добавлении в смесь блок-сополимера (ПС–ПММА) уменьшался размер частиц и повышалась стабильность структуры смеси в процессе отжига при 180°C (рис. 7). Достаточно покрыть блок-сополимером менее 5% межфазной поверхности, чтобы подавить динамическую коалесценцию, при этом уменьшается размер частиц. А для подавления статической коалесценции требуется покрыть около 20% поверхности МФС. Согласно работе [56], в отсутствие компатабилизатора размер частиц определяется балансом между разрушением капель и быстрой коалесценцией. Блок-сополимер диффундирует к вновь образующемуся МФС, понижает поверхностное натяжение (тем самым способствуя уменьшению

размеров частиц) и подавляет коалесценцию, обеспечивая стабильность морфологии смеси. В такой системе морфологию смеси определяет баланс между скоростью диффузии блок-сополимера и скоростью обновления межфазной поверхности.

Разумеется, вклад блок-сополимера в снижение поверхностного натяжения значителен. Недавно Jeon и Macosko [57] наблюдали распределение флуоресцентно меченного блок-сополимера ПС–ПММА на поверхности капель ПММА в матрице ПС. В сдвиговом поле капли деформировались и первоначально равномерно распределенные цепи сополимера концентрировались в областях большей кривизны поверхности, снижая поверхностное натяжение и таким образом способствуя стабилизации деформированного состояния капель.

Тем не менее основной эффект стабилизации структуры смеси достигается, по-видимому, за счет подавления коалесценции. Lyu и др. [58] исследовали влияние блок-сополимера ПС–ПЭ на стабилизацию структуры смеси ПС/ПЭВП в режиме смещения, исключающем разрушение капель. Предполагалось, что в этих условиях можно установить механизм подавления коалесценции. Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что основной причиной подавления коалесценции является стерическое отталкивание капель находящимися в МФС цепями блок-сополимера, а не так называемая сила Марангони, обусловленная градиентом концентрации цепей блок-сополимера в МФС (и соответственно градиентом поверхностного натяжения), возникающим под действием потока между сближающимися каплями.

Cigana и др. [59] изучали влияние строения дублок-сополимера ПС–гидрированный ПБ на его эффективность как стабилизатора в смеси ПС/СКЭП (54% этилена). В случае симметричного сополимера (с блоками равной длины) диаметр частиц снижался от 2.7 мкм (в отсутствие дублок-сополимера) до ~0.4 мкм (при насыщении МФС сополимером). Асимметричный дублок-сополимер (30 мас. % стирола) менее эффективен и склонен к образованию мицелл.

Koning и др. [6] отмечали следующие преимущества образования дублок-сополимера *in situ* перед добавлением готового сополимера: *in situ*

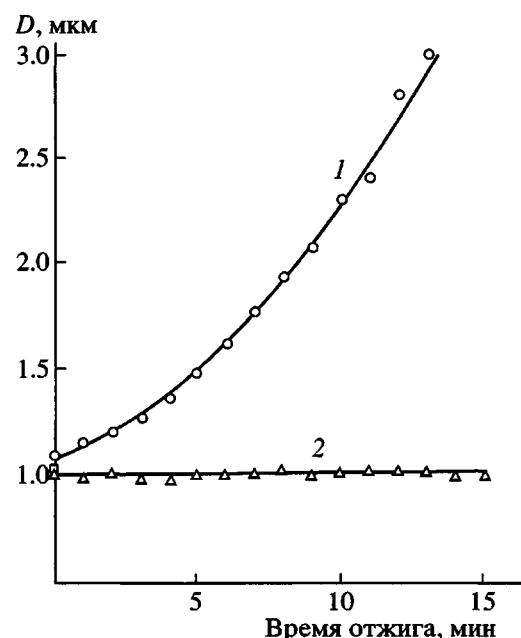


Рис. 7. Изменение диаметра частиц при отжиге при 180°C для смеси ПММА(43000)/ПС(43000) = 30/70 в отсутствие сополимера (1) и с добавкой 5% ПС–ПММА (85000, 55 мас. % стирола) (2) [56].

сополимер образуется в МФС, т.е. именно там, где он требуется как компатибилизатор; уменьшаются вероятность образования мицелл и вязкость расплава.

Nakayama и др. [60] провели прямое экспериментальное сравнение эффективности этих двух видов дублок-сополимеров. Они получили монодисперсные образцы ПС–COOH, ПММА–эпокси и ПС–ПММА. При образовании 1.4–1.7% дублок-сополимера *in situ* по реакции между концевыми карбоксильной и эпокси-группами получена стабильная смесь с более мелкими частицами и с более узким распределением по размеру, чем при добавке 5% готового дублок-сополимера.

3.2.4. Сшивание концевых групп *in situ*

Реакцию образования сополимеров-компактибилизаторов исследуют как в смесителях, так и в модельных системах, чтобы выявить влияние различных факторов на процесс.

Jeon и Kim [61] изучали реакцию в смесителе между ПС–COOH и статистическим сополимером метилметакрилата и глицидилметакрилата и влияние образующихся привитых сополимеров

на морфологию смеси ПС/ПММА. Оказалось, что реакция не контролируется диффузией и подчиняется простому закону второго порядка.

В смесителях, помимо взаимодиффузии и реакционной способности реагентов, наблюдаемую кинетику и глубину конверсии определяет принудительное перемешивание. Чтобы избежать эффектов перемешивания, Scott и Macosko [62] использовали как модельные системы для изучения прививки двухслойные пленки с хорошо выраженной межфазной границей. Пленки получали на основе статистического сополимера стирол–малеиновый ангидрид ($M_n \sim 110000$) и найлона-11 или сополимера бутадиен–акрилонитрил с концевыми аминогруппами (у обоих полимеров $M_n < 6000$). Чтобы различить вклады реакции и диффузии, реакцию проводили также в квазиоднородной смеси, полученной отливкой из общего раствора. В последнем случае реакция идет по закону первого порядка вплоть до полного превращения. В двухслойных пленках реакция прекращается раньше, когда, по мнению авторов работы [62], толщина МФС достигает равновесной величины и перестает увеличиваться. Scott и Macosko отмечают, что метод двухслойных пленок не пригоден для очень длинных цепей вследствие слишком медленной взаимодиффузии.

Macosko и др. [12, 62] все же считают реакцию прививки неподходящим модельным объектом, так как образующиеся разветвленные структуры могут затруднять деформацию капель и таким образом препятствовать образованию новой межфазной поверхности. Поэтому авторы работ [12, 13] рекомендуют в качестве модельной реакции образование линейных дублок-сополимеров путем сшивания концевых групп.

Guegan и др. [12] изучали реакцию между монодисперсными ПС–СООН и ПММА–эпокси в гетерогенной системе, а также гомогенную реакцию между ПС–СООН и ПС–эпокси. В гетерогенных условиях при 180°C реакция протекает в режиме химического контроля (т.е. скорость определяется реакционной способностью функциональных групп). В предположении, что реакция идет исключительно в МФС (толщиной ~5 нм), была рассчитана константа скорости, которая превышала вдвое константу скорости гомогенной реакции. По мнению авторов [12], возможны две причины такого различия: концентрация кон-

цевых групп в МФС выше, чем в объеме фаз; стесненные условия МФС благоприятны для эффективного протекания реакции.

Ott и др. [13] изучали реакцию между ПС с ароматическими или алифатическими концевыми аминогруппами и ПИ с ангидридными концевыми группами (соответственно, ПС–ар–NH₂, ПС–ал–NH₂ и ПИ–анг) в гетерогенной системе и для сравнения – гомогенную реакцию между ПС–анг и ПС–ар–NH₂ (или ПС–ал–NH₂). В гомогенной смеси наблюдали значительное замедление реакции в случае ПС–ар–NH₂. В гетерогенной смеси ПС–ал–NH₂/ПИ–анг образуются цилиндрические мицеллы как равновесные структуры. Авторы работы [13] заключили, что скорость обновления межфазной поверхности (а не диффузия концевых групп к межфазной границе) контролирует скорость реакции и морфологию смеси. Ott и др. [13] не интерпретируют замедление реакции в гомогенной смеси.

Замедление наблюдал также Kressler [15] для реакции гомогенного сшивания цепей ПС с различными комплементарными концевыми группами, например карбоксильными и оксазолиновыми. Максимальная конверсия не превышала 70% и снижалась с увеличением молекулярной массы ПС. Автор работы [15] также не интерпретирует эффект замедления.

Заметим, что одной из причин замедления реакции может быть увеличение вязкости смеси как результат образования дублок-сополимера.

Schulze и др. [14] изучали реакцию между *d*-ПС–NH₂ (*d*-ПС – дейтерированный ПС) и ПММА–анг при 174°C с целью установить, является ли реакция химически или диффузионно контролируемой. Реакцию в экструдерах и других смесителях авторы считают неподходящей модельной системой для изучения сшивания между концевыми группами в МФС, поскольку потоки сложного профиля в смесителях существенно влияют на кинетику реакции. В качестве модельных систем авторы работы [14] предлагают использовать двух- и трехслойные пленки с хорошо определенными межфазными поверхностями (рис. 8).

При отжиге в двухслойных пленках (*d*-ПС–NH₂/ПС)/ПММА–анг вследствие диффузии относительно быстро выравниваются концентрации

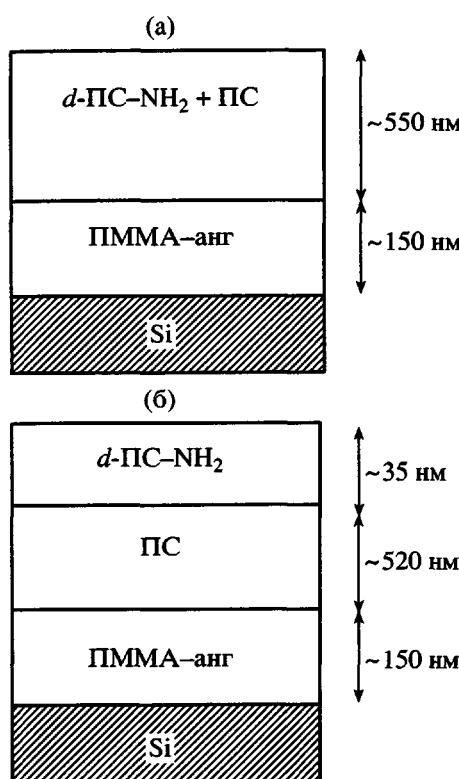


Рис. 8. Модельные системы с хорошо определенными межфазовыми границами: а – двухслойная пленка, верхний слой содержит 8.4 мас. % $d\text{-ПС-NH}_2$; б – трехслойная пленка [14].

цепей $d\text{-ПС-NH}_2$ в МФС и соответствующем слое, а избыточное количество цепей $d\text{-ПС-NH}_2$ в МФС накапливается в результате реакции сшивания. Особенно впечатляющие результаты получены при использовании трехслойной пленки. В этом случае цепи $d\text{-ПС-NH}_2$ прежде чем прореагировать с ПММА-анг должны продиффундировать через слой инертного ПС. Такая система позволяет наблюдать диффузию и реакцию по отдельности. Опыты показали, что уже в течение 1 ч цепи $d\text{-ПС-NH}_2$ распространяются по всему слою ПС, а диффузионное равновесие устанавливается через 4 ч, т.е. намного раньше, чем становится заметным сшивание (~24 ч, рис. 9). Таким образом, цепи $d\text{-ПС-NH}_2$ ($M = 22000$) неоднократно пересекают границу прежде чем прореагируют с ПММА-анг. Иными словами, реакция является химически контролируемой. В таком случае ее кинетика не должна зависеть от молекулярной массы подвижного реагента. Оказалось однако, что с уменьшением длины цепи $d\text{-ПС-NH}_2$ скорость реакции увеличивалась. Чтобы разрешить это противоречие, авторы работы [14] допуска-

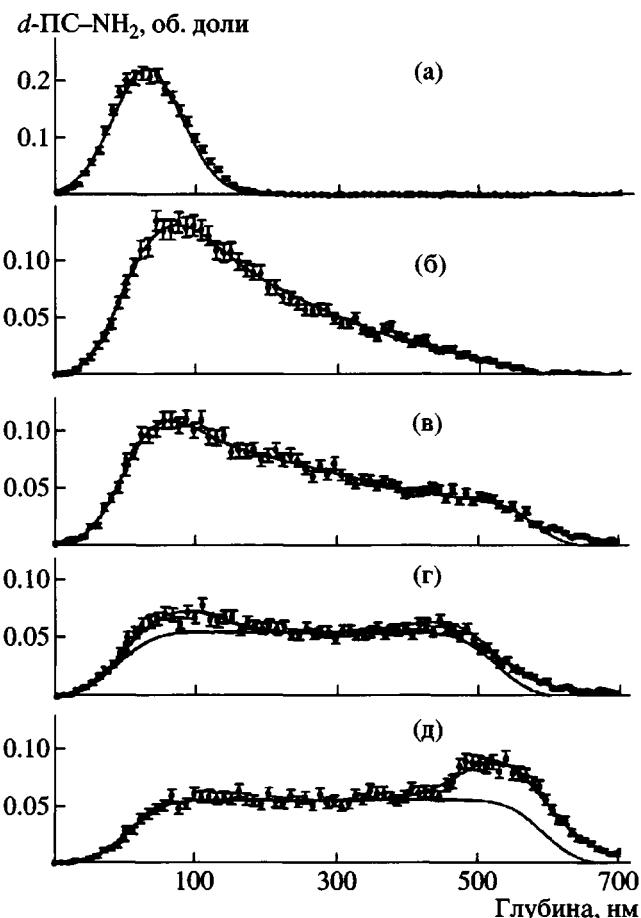


Рис. 9. Диффузия $d\text{-ПС-NH}_2$ ($M = 22000$) через слой ПС к слою ПММА-анг при 174°C [14]. Избыток $d\text{-ПС-NH}_2$ в МФС глубиной ~520 нм характеризует образование дилект-сополимера по реакции сшивания концевых групп.

ют, что процессам диффузии и реакции в МФС присущи некоторые специфические особенности.

Такой вывод представляется вполне логичным. Как упоминалось ранее, Guegan и др. [12] предполагали, что в стесненных условиях МФС реакция может протекать более эффективно, чем в гомогенной системе. С другой стороны, в таких условиях может уменьшаться конформационная подвижность цепей, что препятствует контактам активных концевых групп, и этот эффект усиливается с увеличением длины цепи.

Напомним однако, что уменьшение скорости реакции с ростом длины цепи наблюдали и в гомогенных системах [13, 15].

Заслуживают внимания недавние работы, посвященные оценкам реакционной способности

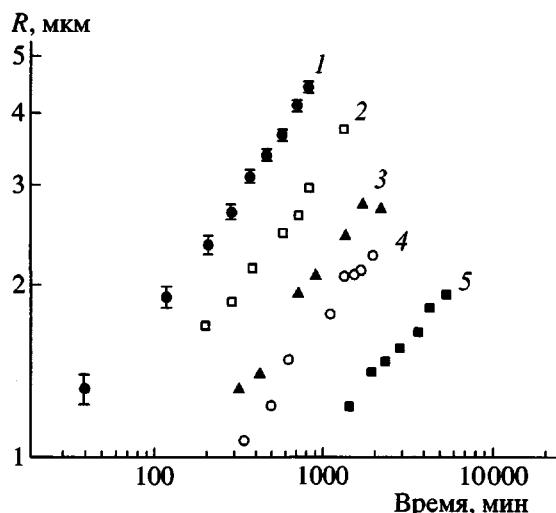


Рис. 10. Рост среднего радиуса R частиц, обогащенных ПС, в смесях, содержащих 0 (1), 0.2 (2), 0.35 (3), 0.5 (4) и 1 мас. % ПС-ПБ-25000 (5) [54].

различных функциональных групп, используемых для синтеза диблок-сополимеров по реакции сшивания. Lu и др. [63] на низкомолекулярных модельных соединениях установили, что реакционная способность в реакции с уретанами изменяется следующим образом: первичный амин > вторичный амин \gg гидроксил \approx кислота \approx ангидрид \gg эпоксид. Отт и др. [64] изучали гомогенное сшивание цепей ПС или ПММА, содержащих различные комплементарные концевые группы. Реакционная способность возрастает в ряду следующих пар концевых групп: кислота/амин, гидроксил/(ангидрид или кислота), ароматический амин/эпокси, алифатический амин/эпокси, кислота/оксазолин, кислота/эпокси, ароматический амин/ангидрид, алифатический амин/ангидрид.

Результаты работ [63, 64] существенны для развития количественных исследований реакции сшивания.

3.2.5. Рост частиц в дисперсиях, образующихся из квазиоднородных смесей

Диблок-сополимеры влияют не только на равновесное или стационарное состояние полимерных смесей, но и на динамику фазового разделения смеси несовместимых гомополимеров. Roe и др. [54, 65] изучали влияние диблок-сополимеров на рост частиц в квазиоднородных дисперсиях, приготовленных из общего раствора компонентов. Рост частиц в смеси ПС($M_n = 1900$)/ПБ($M_n =$

$= 2350$)/ПС-ПБ($M_n = 8000, 25000$ и 47900) при 83.5°C изучали методами светорассеяния и оптической микроскопии. В смеси, содержащей 20 мас. % ПС, существуют фазы состава 17 и 94 мас. % ПС, так что обогащенная ПС дисперсная фаза занимает $\sim 4\%$ общего объема. В таких разбавленных дисперсиях рост частиц происходит путем диффузии цепей, растворенных в матрице (так называемое оствальдовское созревание). Park и Roe [54] показали, что диблок-сополимеры влияют (и тем сильнее, чем больше их ММ) только на время, в течение которого средний радиус частиц достигает размера $R \sim 1$ мкм (рис. 10). Дальнейший рост частиц описывается согласно соотношению Лифшица и Слезова [66] для поздней стадии оствальдовского созревания $R \propto t^{1/3}$, причем скорость роста почти не зависит от добавок диблок-сополимера.

Представленная на рис. 10 картина выглядит так, как если бы диблок-сополимер подавлял ранние стадии фазового разделения (нуклеацию или спинодальный распад), но не поздние стадии оствальдовского созревания. Заметим, однако, что авторы работ [54, 65] использовали весьма малые добавки – до 1.0 и 0.1 мас. % диблок-сополимеров с $M_n = 25 \times 10^3$ и 47.9×10^3 соответственно.

3.3. ТЕОРИЯ

3.3.1. Стабилизация структуры равновесных смесей

Актуальность использования диблок-сополимеров для стабилизации структуры полимерных смесей способствовала интенсивному теоретическому изучению этих систем. Как будет показано ниже, полученные результаты позволяют понять фундаментальные основы многих явлений, наблюдавшихся в экспериментах (в особенности в простых модельных системах), и дают направление для поиска оптимального решения практических задач в области компатibilизации.

Можно выделить три направления теоретических исследований. В настоящем разделе пойдет речь о термодинамике смесей, содержащих диблок-сополимеры. Данная область наиболее хорошо изучена благодаря наличию развитых статистических методов описания равновесных полимерных систем. В разделах 3.3.2 и 3.3.3 обсуждается влияние диблок-сополимера (добавленного в смесь

или образующегося *in situ* соответственно) на динамику фазового разделения.

При отжиге бинарных смесей большинства гомополимеров неблагоприятные взаимодействия между их звеньями приводят к разделению системы на две бесконечные макроскопические фазы. Свободная энергия такой системы состоит из конформационной энтропии, способствующей смешению, и энталпийного вклада, описывающего взаимодействие звеньев, которое вызывает фазовое разделение. Используя самосогласованный среднеполевой подход, основанный на минимизации свободной энергии, Helfand и др. [67–70] рассчитали $\rho_h(x)$ – равновесный профиль концентрации звеньев выбранного типа (A) – в зависимости от расстояния до межфазной границы и вычислили поверхностное натяжение

$$\sigma_0 = (\chi/6)^{1/2} \rho_0 b k_B T, \quad (19)$$

где ρ_0 – плотность полимерных звеньев, χ – параметр Флори–Хаггинса, b – средняя длина статистического сегмента. Соотношение (19) связывает макроскопическую характеристику границы несовместимых полимеров σ_0 с микроскопическим параметром χ , описывающим взаимодействие полимерных звеньев. Как было показано впоследствии, выражение для σ_0 находится в согласии с экспериментальными данными для многих полимерных пар, но соответствует случаю бесконечно длинных цепей. Ряд работ [71–74] был посвящен расчету поправок энтропийной природы, учитывавших зависимость поверхностного натяжения от длины цепей. Broseta и др. [72] рассмотрели эффект полидисперсности компонентов по длине цепи и предсказали незначительное уменьшение σ_0 из-за концентрации коротких цепей вблизи межфазной границы.

В работе [67] был определен также профиль концентрации концов цепей $\rho_{he}(x)$. Оказалось, что эта величина растет с приближением к межфазной границе по закону $\rho_{he}(x) = \rho_{0e}[\rho_h(x)/\rho_0]^{1/2}$, где ρ_{0e} – общая концентрация концов типа A. Это объясняет заметное увеличение наблюдаемой константы скорости сшивания концевых групп цепей при протекании реакции на межфазной границе по сравнению с реакцией в однородной системе [12]. Рассмотрев задачу о распределении концов цепей вблизи свободной поверхности полимерного образца, Wu и др. [75] пришли к анало-

гичному выводу, что максимум распределения находится на поверхности.

Из экспериментов известно, что при добавлении дублок-сополимера поверхностное натяжение на межфазной границе существенно уменьшается. Leibler [76, 77] впервые выполнил соответствующие теоретические расчеты для двух предельных случаев, когда разница в составе фаз невелика (слабая сегрегация) и когда доля каждого из гомополимеров в “чужой” фазе мала (сильная сегрегация). В первом случае сополимер присутствует в обеих фазах, во втором – только на межфазной границе. Если при добавлении дублок-сополимера его концентрация превышает определенное значение, поверхностное натяжение перестает снижаться, поскольку часть сополимера образует мицеллы, не влияющие на взаимодействие между гомополимерами.

Более детальное описание поведения дублок-сополимера на плоской межфазной границе несовместимых гомополимеров провели Shull и Kramer [78] путем численного решения уравнений теории самосогласованного поля, Семенов [79] с использованием аналитических методов, а также Werner с сотрудниками [80], Kim и Jo [81] с помощью численного моделирования методом Монте-Карло. В этих работах были определены равновесные характеристики системы в зависимости от длины гомополимеров и блоков сополимера, концентрации сополимера, параметров взаимодействия между звеньями разного типа. Результаты, полученные различными методами, хорошо согласуются друг с другом, а также с экспериментальными данными, например для системы ПС/поливинилпиридин, содержащей добавку дублок-сополимера стирола и винилпиридина [82, 83].

Заметим, что плоская межфазная граница реализуется только в модельных экспериментах с полимерными пленками. Морфология систем, получаемых при смешении компонентов, гораздо сложнее. Если содержание одного из гомополимеров существенно больше, чем другого, то последний образует систему частиц (“капельную фазу”). В несовместимой системе наблюдается рост частиц, поэтому для стабилизации их размера используют добавки дублок-сополимера.

Leibler [77] первым рассмотрел термодинамическое равновесие в такой системе, предположив, что цепи сополимера сильно вытянуты и образу-

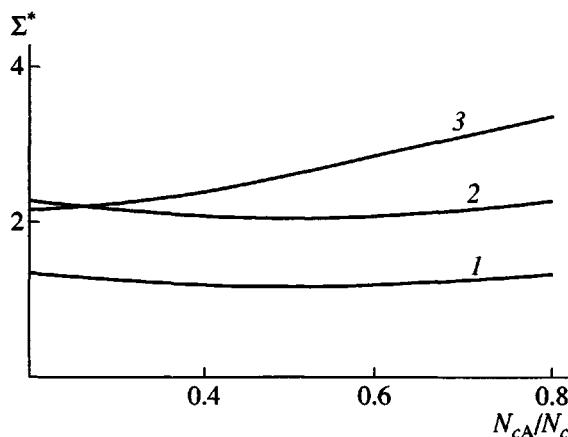


Рис. 11. Зависимость равновесного значения площади поверхности $\Sigma^* = \Sigma b/V_0$, приходящейся на молекулу сополимера, от состава сополимера N_{cA}/N_c [86]: 1 – длина цепей $N_A = N_B = N_c = 400$; 2 – $N_A = N_B = 400$, $N_c = 1000$; 3 – $N_A = 100$, $N_B = 700$, $N_c = 1000$. $\sigma_0 = 0.1 k_B T b/V_0$.

ют непроницаемый слой на поверхности частиц (“сухую щетку”). Leibler рассчитал средний равновесный размер частиц капельной фазы R в зависимости от параметров системы, в частности, было предсказано, что R обратно пропорционален параметру асимметрии дилок-сополимера $x = |N_{cA} - N_{cB}|/(N_{cA} + N_{cB})$, где N_{cA} , N_{cB} – длина блоков. Однако такой результат означает, что симметричный дилок-сополимер не может стабилизировать систему частиц, что противоречит экспериментальным данным [56, 59]. Кроме того, анализ данных Cigana и др. [59], выполненный Lomellini и др. [84], показал, что конформация цепей сополимера на межфазной поверхности далека от полностью вытянутой, а число этих цепей на единицу площади поверхности слабо зависит от длины блоков.

Новое рассмотрение задачи о стабилизации капельной фазы дилок-сополимером было предпринято Ерухимовичем и др. [85]. Учитывая возможность проникновения гомополимеров в слой дилок-сополимера на межфазной поверхности (модель “мокрой щетки”), авторы показали, что взаимодействие между гомополимерами и соответствующими блоками сополимера способствует увеличению межфазной поверхности, что эквивалентно уменьшению среднего размера частиц капельной фазы. Конкуренция этого процесса с поверхностным натяжением, которое возрастает при уменьшении R , приводит к установле-

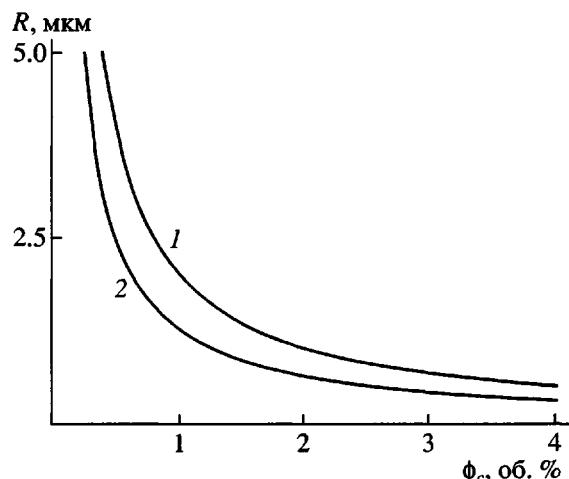


Рис. 12. Зависимость равновесного радиуса частицы дисперсной фазы $R = 3N_c V_0 / (\phi_c \Sigma)$ от содержания дилок-сополимера ϕ_c [86]. $\sigma_0 = 0.1 k_B T b/V_0$. $N_{cA} = N_{cB} = 400$. 1 – $N_A = N_B = 400$, 2 – $N_A = N_B = 100$.

нию термодинамического равновесия в системе. Было показано, что симметричный сополимер стабилизирует систему частиц определенного размера; это соответствует экспериментальным результатам [56, 59].

Влияние длины цепей на равновесные параметры капельной фазы изучали Говорун и Литманович [86]. Было показано, что асимметрия дилок-сополимера лишь незначительно влияет на Σ – площадь межфазной поверхности в расчете на цепь сополимера (рис. 11). Наименьшее значение Σ соответствует случаю, когда отношение длины блоков приблизительно равно отношению длины гомополимеров. Найденные в работах [85, 86] численные значения Σ составляют несколько нм^2 , что хорошо согласуется с экспериментальными данными [87] и оценками Lomellini и др. [84].

Средний равновесный радиус частиц определяется соотношением $R = 3N_c V_0 / (\phi_c \Sigma)$, где V_0 – объем мономерного звена, ϕ_c – объемная доля сополимера в смеси (рис. 12). Численные значения R , определяемые кривой 2 на рис. 12, согласуются с данными Macosko и др. [56] для смеси ПС/ПММА/ПС–ПММА, параметры которой близки к параметрам изученной модельной системы.

Исследовав зависимость характеристик системы от полной длины цепи сополимера, Говорун и Литманович [86] показали, что наиболее выгод-

ны добавки относительно коротких цепей: хотя при этом равновесная поверхностная плотность сополимера выше, чем в случае более длинных цепей, в целом требуется меньшее количество сополимера, чтобы стабилизировать капельную фазу с заданным средним размером частиц. Слишком короткие цепи, однако, не могут быть использованы, поскольку они не будут адсорбироваться на межфазной поверхности.

3.3.2. Влияние добавок дублок-сополимера на динамику фазового разделения

Заметное влияние, которое оказывают дублок-сополимеры на термодинамические свойства смесей несовместимых полимеров, позволяет ожидать также значительного эффекта при фазовом разделении в таких системах.

Kim и др. [88–91] моделировали методом Монте-Карло фазовое разделение в исходно квазиоднородной смеси гомополимеров А и В ($N_A = N_B = 10$) в присутствии 5.7% дублок-сополимера ($12 \leq N_c \leq 54$), анализируя поведение структурного фактора системы $S(q, t)$ (раздел 3.3.3) при разных значениях энергии взаимодействия звеньев, состава смеси, длины и состава сополимера.

Было показано, что добавки дублок-сополимера приводят к замедлению фазового разделения. Этот эффект наиболее выражен в следующих случаях: а) при большой энергии притяжения между блоками сополимера и соответствующими гомополимерами; б) при некоторой оптимальной длине цепи сополимера; в) если длина сополимера фиксирована, а блоки короче гомополимеров, то для симметричного дублок-сополимера; г) если длина сополимера фиксирована, а блоки длиннее гомополимеров, то для асимметричного дублок-сополимера, состав которого приблизительно совпадает с составом смеси гомополимеров. В случае отталкивания между блоками сополимера и гомополимерами, замедление фазового разделения выражено слабо и практически не зависит от состава сополимера.

Характерное значение волнового вектора, определяющее средний размер домена, оказалось примерно постоянным на ранней стадии разделения, как и предсказывает линейная теория [92]. На поздней стадии эта величина уменьшается пропорционально $t^{-1/3}$ в соответствии с теорией, не учитывающей гидродинамические взаимодей-

ствия [66], при этом растущие домены сохраняют форму вне зависимости от длины и состава дублок-сополимера.

Кудрявцев и др. [93] теоретически изучили рост одной сферической частицы полимера А, находящейся в квазиоднородной смеси гомополимеров А, В и дублок-сополимера АВ. Было выведено и решено численно уравнение, описывающее увеличение радиуса частицы со временем при условии, что цепи сополимера, захватываемые растущей частицей из смеси, равномерно распределяются по поверхности этой частицы. Расчеты показали, что добавка 5 мас. % сополимера существенно замедляет рост частицы после достижения микронного размера. При рассмотрении системы конечного размера был определен и другой фактор, замедляющий рост частицы, – обеднение объемной фазы смеси цепями А, что на практике соответствует поглощению этих цепей другими растущими частицами.

При рассмотрении системы растущих частиц необходимо учитывать взаимодействие между ними. Если объемная доля капельной фазы А мала (до 10%), а подвижность макромолекул этой фазы велика, то основным механизмом роста является оствальдовское созревание. Исследование этого механизма для системы малых молекул [66] показало, что существует увеличивающийся со временем критический радиус частицы r_{cr} – такой, что более крупные частицы ($r > r_{cr}$) растут за счет растворения более мелких ($r < r_{cr}$). Величина r_{cr} определяется поверхностным натяжением σ_0 и обратно пропорциональна Δ – перенасыщению объемной фазы В молекулами А (по сравнению с термодинамически равновесным значением).

Платэ и др. [94] теоретически исследовали оствальдовское созревание в смеси гомополимеров А и В и дублок-сополимера АВ. Согласно принятой в работе [94] гипотезе, каждая растущая частица А адсорбирует цепи сополимера, равномерно распределенные в объемной фазе, так что число цепей сополимера на поверхности частицы пропорционально объему частицы. Свойства МФС определялись моделью “мокрой щетки” [85, 86]. Присутствие добавки дублок-сополимера приводит к двум противоположным эффектам. С одной стороны, понижается поверхностное натяжение σ_c , вследствие чего уменьшается критический радиус частицы r_{cr} и, таким образом, возрастает

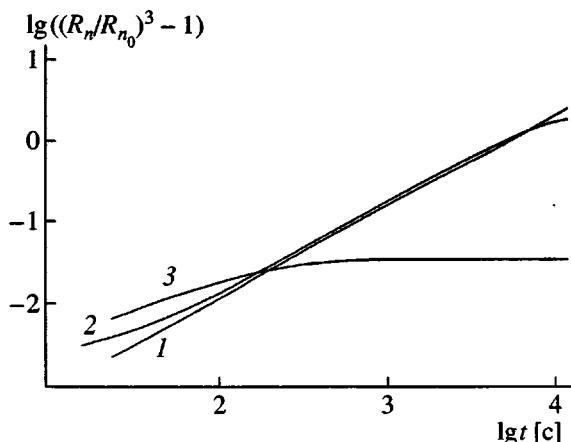


Рис. 13. Зависимость среднего радиуса частицы от времени при оствальдовском созревании [94]. Содержание диблок-сополимера 0 (1), 1 (2) и 3 об. % (3). $N_A = N_B = 20$, $N_{cA} = N_{cB} = 40$, $b = 0.5$ нм, $R_A = 2$ нм, $D_A = 5 \times 10^{-8}$ см²/с. В отсутствие сополимера $R_{n0}^3 = R_n^3 + Kt$, $K = 0.0122$ мкм³/мин.

доля растущих частиц. С другой стороны, сополимер уменьшает коэффициент α , характеризующий проницаемость поверхности частицы А при проникновении цепей А через МФС внутрь частицы или наружу.

Авторы [94] ввели параметры σ_c и α в уравнения Лифшица–Слезова [66] для смесей малых молекул. В результате были получены уравнения, описывающие эволюцию функции распределения растущих частиц по размеру $f(r, t)$ при оствальдовском созревании в полимерной смеси:

$$\frac{\partial f(r, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(f(r, t) \frac{dr}{dt} \right) = 0$$

$$\frac{dr}{dt} = D(1 + r\sqrt{4\pi N(t)r_{av}(t)})\alpha(r) \frac{\Delta(t)r - \sigma^*(r)}{r^2} \quad (20)$$

$$\Delta(t) + \frac{4\pi}{3} \int r^3 f(r, t) dr = \Delta(t=0)$$

Здесь $\sigma^*(r) = \frac{2\sigma_c(r)N_A V_0 \Phi_{eq}}{k_B T}$, N_A и D – длина цепи

А и ее коэффициент диффузии в объемной фазе соответственно, Φ_{eq} – равновесная объемная доля гомополимера А в объемной фазе вблизи плоской поверхности, V_0 – объем звена (принимается равным для звеньев А и В), $N(t) = \int dr f(r, t)$ – полное число частиц в единице объема системы,

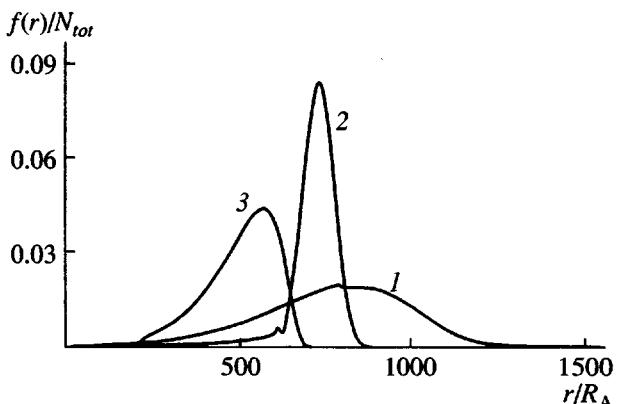


Рис. 14. Распределение частиц по размеру при $t = 200$ мин [94]. Содержание диблок-сополимера 0 (1), 1 (2) и 3 об. % (3). Параметры системы как на рис. 13.

$r_{av}(t) = N^{-1}(t) \int dr f(r, t) r$ – средний радиус частицы.

Критический радиус задается соотношением $r_c(t) = \sigma^*/\Delta(t)$. Параметры, необходимые для численного решения уравнений (20), взяты из экспериментальной работы [54], в которой показано, что оствальдовское созревание является основным механизмом фазового разделения в исследованной смеси ПС/ПБ/ПС–ПБ.

Расчеты показывают, что для частиц субмикронного размера добавка блок-сополимера до 5 об. % не оказывает влияния на рост частиц. Для более крупных частиц ($r_{av} \geq 1$ мкм) результаты расчетов зависимости среднего радиуса частиц r_{av} от времени представлены на рис. 13 в логарифмических координатах. Видно, что как для смеси гомополимеров, так и при добавке 1% сополимера r_{av} растет $\sim t^{1/3}$. Именно такую зависимость наблюдали экспериментально в работе [54] для всех смесей, содержащих от 0 до 1% сополимера. Как видно из рис. 13, добавка 3% сополимера постепенно приводит к прекращению роста частиц.

На рис. 14 показано распределение частиц по размеру при $t = 200$ мин, кривые соответствуют тому же содержанию сополимера, что и на рис. 13. Для системы без сополимера происходит как рост среднего радиуса, так и уширение функции распределения. При добавке 1% сополимера распределение по размеру значительно сужается, хотя средний радиус увеличивается почти с той же скоростью (рис. 13). Причина сужения заключается в том, что при достижении растущей частицей определенного размера слой сополимера

на ее поверхности становится настолько плотным, что препятствует как дальнейшему росту, так и уменьшению частицы. В смеси, содержащей 3% сополимера, функция распределения практически совпадает с начальной (на рис. 14 не показана) за исключением области самых маленьких частиц, которые за 200 мин растворяются.

Таким образом, можно сделать вывод, что добавление дублок-сополимера в смесь гомополимеров, где происходит фазовое разделение по механизму оставльдовского созревания, не слишком эффективно: для стабилизации частиц требуется добавление нескольких процентов сополимера, при этом размер частиц оказывается не менее 1 мкм.

В смесях, подвергающихся принудительному перемешиванию, важную роль играют сдвиговые потоки, вызывающие распад и коалесценцию частиц. В результате конкуренции этих процессов в смеси устанавливается динамическое равновесие, характеризующееся стационарным средним размером частиц. Добавки дублок-сополимера существенно понижают эту величину. Возможные механизмы влияния дублок-сополимера на коалесценцию частиц обсуждались в разделе 3.2.3. Распад частиц в присутствии сополимера теоретически исследовал Fortelný [95] и пришел к выводу, что основную роль при этом играет понижение поверхностного натяжения. Менее важны такие факторы, как распределение концентрации сополимера на поверхности деформированной частицы, а также вызванная потоком конвекция сополимера вдоль поверхности частицы.

Компактилизатор эффективен только в том случае, если он находится на межфазной поверхности. При перемешивании происходит постоянное обновление этой поверхности, в результате чего цепи сополимера находятся в постоянном движении по направлению к ней. Описание динамики перераспределения сополимера, по мнению Fortelný и Živný [95, 96], исследовавших этот вопрос, является наиболее сложной задачей разработки теории компактилизации при принудительном перемешивании. Чтобы избежать указанных трудностей, авторы работы [96] рассмотрели три модельных системы со следующими характеристиками: плотность сополимера на межфазной поверхности постоянна; все цепи сополимера находятся на поверхности частиц; су-

ществует максимальное значение плотности сополимера на поверхности, остальная его часть располагается в объемной фазе. Было показано, что зависимость среднего стационарного размера частиц от объемной доли капельной фазы качественно отличается для разных моделей. Сравнение результатов этих исследований с экспериментальными данными пока не описано в литературе.

3.3.3. Реакция *in situ*

Образование дублок-сополимера *in situ* является альтернативой использованию добавок готовых сополимеров. Преимущество реакционной компактилизации – формирование слоя сополимера непосредственно на межфазной поверхности. Создание теории таких процессов требует одновременного описания кинетики химической реакции и диффузии полимерных цепей. При определенных условиях оказывается возможным использовать подходы, разработанные для полимераналогичных реакций (раздел 2).

Рассмотрим конкуренцию между фазовым разделением и реакцией образования дублок-сополимера. Пусть имеется квазиоднородная смесь гомополимеров А и В, причем один из концов каждой цепи функционализирован, так что при встрече таких концов в пространстве возможна необратимая реакция их сшивания с образованием дублок-сополимера: $A + B \rightarrow AB$. Как указывалось в разделе 3.2.4, эксперименты [12–14] свидетельствуют, что во всех исследованных случаях эта реакция в расплаве является кинетически контролируемой. Тогда кинетическое уравнение имеет вид

$$dn_A/dt = dn_B/dt = -kn_A n_B,$$

где n_A , n_B – численная концентрация цепей А и В соответственно, k – константа скорости, которая зависит только от реакционной способности функциональных групп.

Платэ и др. [33] исследовали влияние реакции образования дублок-сополимера на начальную стадию спинодального распада, который происходит в квазиоднородной смеси после быстрого изменения температуры. Для описания строения смеси удобно использовать структурный фактор, поскольку эта величина пропорциональна экспериментально измеряемой интенсивности рассеяния света или нейтронов. Структурный фактор

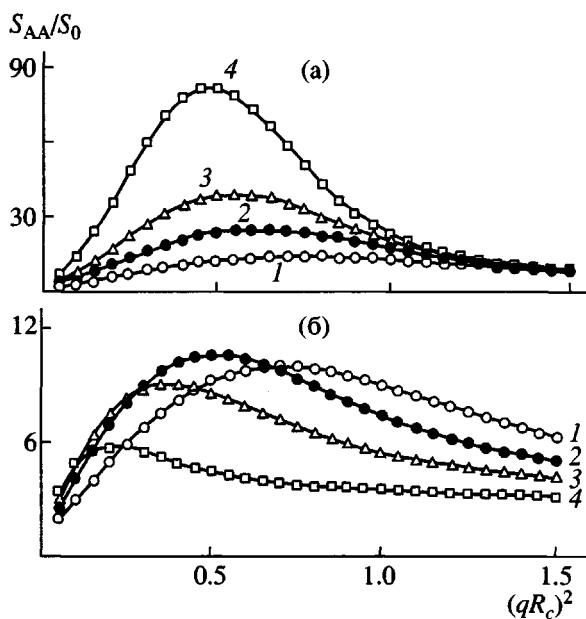


Рис. 15. Эволюция приведенного структурного фактора для исходно квазиоднородной смеси несовместимых гомополимеров при $t = 20$ (1), 35 (2), 50 (3) и 80 с (4) [33]. $S_0 = S_{AA}(t = 0)$. а – в нереагирующей системе, б – реакция сшивания концов с константой скорости $k = 0.01 \text{ с}^{-1}$.

многокомпонентной смеси определяется выражением $S_{ij}(\mathbf{q}, t) = \langle \delta\phi_i(-\mathbf{q}, t)\delta\phi_j(\mathbf{q}, t) \rangle$, $\delta\phi_i(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{qr})\delta\phi_i(\mathbf{r}, t)$, где $\delta\phi_i(\mathbf{r}, t)$ – отклонение объемной доли i -го компонента смеси $\phi_i(\mathbf{r}, t)$ от ее среднего значения $\bar{\phi}_i(t)$, $i = 1 \dots 4$ (в рассматриваемой задаче в смеси четыре компонента: гомополимеры А и В, блоки сополимера А и В). Уравнение, описывающее изменения структурного фактора во времени

$$\frac{d\hat{S}}{dt} = -(\hat{H}\hat{S} + \hat{S}\hat{H}^T) + \xi, \quad \hat{H} = \hat{\Lambda}\hat{G}^{-1} + \hat{R} \quad (21)$$

может быть решено численно при начальном условии $\hat{S}(\mathbf{q})|_{t=0} = \hat{G}(\mathbf{q})|_{\chi=\chi_0}$. Зависящие от величины волнового вектора коэффициенты Онзагера $\Lambda_{ij}(\mathbf{q})$ и статический структурный фактор $G_{ij}(\mathbf{q})$ вычисляли по методу [97] и [98] соответственно. Слагаемое R_{ij} в уравнении (21) описывает изменение флюктуаций концентрации под действием химической реакции: $d\delta\phi_i/dt = R_{ij}\delta\phi_j$, явный вид R_{ij} можно найти путем линеаризации кинетических уравнений относительно $\delta\phi_i$. Решение кинетических уравнений $d\phi_i/dt = k_{ij}\phi_i\phi_j$ позволяет рассчитать зависимость среднего состава смеси от времени,

который в свою очередь определяет величины $\Lambda_{ij}(\mathbf{q})$, $G_{ij}^{-1}(\mathbf{q})$ и R_{ij} .

На рис. 15 показана зависимость структурного фактора $S_{AA}(\mathbf{q}) = S_{11}(\mathbf{q}) + 2S_{13}(\mathbf{q}) + S_{33}(\mathbf{q})$ от квадрата безразмерного волнового вектора $q^2(N_A + N_B)b^2/6$ в различные моменты времени. Структурный фактор нормирован на свое начальное значение, при расчетах использованы следующие параметры: длина цепи гомополимеров $N_A = N_B = 500$, коэффициент самодиффузии $D_A = D_B = D = 2 \times 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, длина статистического сегмента $b_A = b_B = 5 \times 10^{-8} \text{ см}$, параметр Флори–Хаггинса $\chi = 0.0045$ (в начальном состоянии $\chi_0 = 0$).

Зависимость компонентов \hat{S} от волнового вектора отражает неоднородности состава смеси. Постоянный рост структурного фактора со временем свидетельствует о фазовом разделении. Именно такая картина наблюдается в нереагирующей смеси гомополимеров А и В (рис. 15а).

Поведение структурного фактора существенно изменяется в реагирующей смеси. Из рис. 15б видно, что структурный фактор сначала возрастает, а затем по мере увеличения содержания диллок-сополимера в смеси начинает уменьшаться. Сдвиг максимума кривой влево свидетельствует об увеличении масштаба неоднородностей (хотя при этом разница между составом неоднородностей и средним составом смеси уменьшается вследствие взаимодиффузии).

Расширенный анализ обсуждаемой задачи провели Yashin и Spontak [99], которые рассмотрели мультифункционализированные гомополимеры, способные к образованию диллок-, триблок- и привитых сополимеров. Результаты исследований представлены в виде диаграмм конверсия–архитектура–фазовая стабильность, позволяющих рассчитывать конверсию и положение спинодальной кривой для заданных начальных условий.

Значительное число теоретических работ посвящено исследованию диффузионно-контролируемого режима макромолекулярных реакций, в том числе реакции образования диллок-сополимера (ссылки приведены в обзоре [16]). В этом случае кинетика реакции не описывается законом действующих масс, а наблюдаемая константа скорости определяется динамическими свойствами системы. В ходе исследований получены инте-

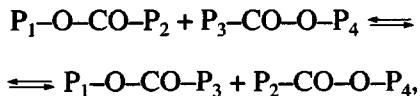
ресные результаты для реакций в однородных системах, в потоках и МФС.

Таким образом, статическая стабилизация полимерных смесей блок-сополимерами основательно исследована как экспериментально, так и теоретически, и здесь решен ряд принципиальных научных задач. Не менее активно ведутся исследования динамической стабилизации. Однако в этой области недостаточно изучены такие фундаментальные проблемы, как влияние стесненных условий в МФС и главное – принудительного перемешивания в смесителях на кинетику реакции сшивания и стабилизирующее действие блок-сополимеров.

4. РЕАКЦИИ МЕЖЦЕПНОГО ОБМЕНА

4.1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В данном разделе рассмотрены реакции межцепного обмена, которые протекают преимущественно в конденсационных полимерах, содержащих сложноэфирные и амидные группы. Известны два типа таких реакций. Реакция между двумя внутренними группами называется прямым обменом. К этому типу относятся переэтерификация



переамидирование и эфир-амидный обмен.

Обмен с концевой группой – реакция с участием концевой и внутренней групп. В этом случае классификация проводится по типу концевой группы: например, алкоголиз



а также ацидолиз и аминолиз.

При смешении конденсационных гомополимеров А и В любая обменная реакция приводит к образованию дилект-сополимера, а затем мультиблок-сополимера АВ. По мере протекания реакции содержание гомополимеров в смеси и средняя длина блоков в сополимере уменьшаются. Конечным продуктом реакции является полностью случайный сополимер.

Практическая важность исследования обменных реакций обусловлена несколькими аспектами [100]. Проводя такие реакции, можно синтези-

ровать новые сополимеры или сополимеры заданного строения, улучшать совместимость смеси непосредственно в процессе смешения, уменьшать флуктуации ММР при поликонденсации или переработке полимеров, химически “заливать” дефекты слоевых покрытий.

Обменные реакции могут протекать без катализатора [101, 102], однако в присутствии ряда соединений [103, 104] скорость реакций заметно увеличивается. Таким свойством обладают катализаторы, используемые при поликонденсации и присутствующие в конденсационных полимерах в виде примесей. Поэтому если требуется сохранить индивидуальные свойства компонентов перерабатываемых смесей, то применяют добавки ингибиторов, которые замедляют межцепной обмен.

Литература по реакциям межцепного обмена достаточно обширна [6, 100, 105–109]. В данной работе мы остановимся на вопросах количественной интерпретации экспериментальных данных (раздел 4.2), результатах изучения теоретических моделей (раздел 4.3) и попытках учета межцепных взаимодействий в реагирующих смесях (раздел 4.4).

4.2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектрометрия ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C широко используется для определения диадного и триадного состава макромолекул. Впервые анализ спектров ЯМР ^1H смеси ПЭТФ/полиэтиленсебацинат (ПЭС), где в течение заданного времени протекала реакция межцепного обмена, был выполнен Yamadera и Murano [110]. Повторяющееся звено ПЭТФ и ПЭС включает в себя два остатка, причем остаток этиленгликоля $-OCH_2CH_2O-$ встречается в обоих полимерах. В дальнейшем будем для удобства называть такие остатки звенями.

В спектре ЯМР ^1H сополимера сигнал звена этиленгликоля (Э) расщепился на три пика, интенсивность которых пропорциональна долям триад АЭА, ВЭВ и АЭВ (А и В – терефталевое и себацинатное звенья). Обозначив эти доли через p_{AA} , p_{BB} , p_{AB} соответственно и пренебрегая влиянием концов цепей, нетрудно найти среднюю длину терефталевой и себацинатной последовательностей:

$$L_A = (p_{AB} + 2p_{AA})/p_{AB}, \quad L_B = (p_{AB} + 2p_{BB})/p_{AB} \quad (22)$$

Степень разупорядоченности звеньев в сополимере характеризуют параметром $B = 1/L_A + 1/L_B$ (для гомополимера $B = 0$, для полностью случайногсополимера $B = 1$). В работе [110] показано, что в ходе изученной реакции величина B изменялась от 0 до 1.

Подобным образом в литературе проанализированы другие смеси, компоненты которых имеют одинаковое звено, например ПЭТФ/полиэтиленнафталат (ПЭН) [111–113], ПЭТФ/полибутилентерефталат (ПБТФ) [114–116].

Обменную реакцию в таких смесях обычно представляют в виде $AA + BB \rightleftharpoons 2AB$. Этой схеме соответствует кинетическое уравнение

$$dp_{AB}(t)/dt = k_1 p_{AA}(t)p_{BB}(t) - k_2 p_{AB}^2(t)/4, \quad (23)$$

где k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакции. Поскольку в равновесном состоянии сополимер оказывается полностью случайным, принимают $k_1 = k_2 = k$.

Если в начальный момент смесь состоит из гомополимеров А и В (ϕ – мольная доля звеньев А), то решение уравнения (23) имеет вид

$$\begin{aligned} p_{AB} &= 2\phi(1-\phi)(1 - \exp(-kt/2)) \\ p_{AA} &= \phi - p_{AB}/2, \quad p_{BB} = 1 - \phi - p_{AB}/2 \end{aligned} \quad (24)$$

Зная экспериментальную зависимость p_{AB} от времени, нетрудно построить ее анаморфозу в полулогарифмических координатах и найти величину k . Эксперименты показывают, что k существенно растет с увеличением температуры, но слабо зависит от состава смеси. В случае катализитической реакции константа скорости определяется также типом и концентрацией катализатора. Исследование этой зависимости требует детальной информации о механизме катализа, в настоящий момент этот вопрос недостаточно изучен. Присутствие в образцах неконтролируемого количества катализатора, использовавшегося при синтезе полимеров, часто затрудняет точное определение энергии активации реакции E_a .

Для реагирующих смесей ПЭТФ/ПБТФ [117] и ПЭТФ/поли(1,4-циклогександиметилтерефталат) [118] были недавно получены двумерные спектры ЯМР $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, что позволило существенно повысить точность отнесения сигналов и определить триадный состав цепей. В последнем случае

звено 1,4-циклогексан диметиленгликоля представлено *цис*- и *транс*-изомерной формами. Авторы работы [118] показали, что микротактичность цепи не влияет ни на скорость обменной реакции, ни на распределение звеньев в конечном продукте.

Devaux и др. [119] распространяли метод количественного анализа ЯМР-спектров на четырехкомпонентные сополимеры, образующиеся в ходе обменной реакции вида $A_1B_1 + A_2B_2 \rightleftharpoons A_1B_2 + A_2B_1$, и применили его к реагирующей смеси ПК/ПБТФ [120]. Оказалось, что данные ЯМР ^{13}C по диадному составу цепей хорошо согласуются с данными ЯМР ^1H по триадному составу, если предположить, что распределение звеньев в сополимере подчиняется марковской статистике первого порядка (т.е. тип случайно выбранной группы скоррелирован только с типом ее ближайших соседей по цепи). Позже предложенный общий метод был применен в работе [121] для анализа распределения звеньев в смеси ПБТФ/полиарилат.

Tessier и Fradet [122] предложили рассматривать вероятности функциональных групп ($-\text{O}-$ и $-\text{CO}-$ для полиэфиров) вместо вероятностей различных звеньев. Такой подход более удобен при анализе строения цепей, содержащих несимметричные звенья (например, капролактон), которые имеют на концах разные функциональные группы.

Аналогичным образом проводится статистический анализ данных ЯМР для реагирующих смесей, содержащих полиамиды [100, 105, 123].

Другим методом, который позволяет количественно описывать кинетику обменных реакций в полимерных системах, является малоугловое рассеяние нейтронов (SANS). По сравнению с ЯМР этот метод дает дополнительную возможность исследовать кинетику реакции в расплаве (частично дейтерированного) гомополимера. Kugler и др. [124] впервые использовали метод SANS для исследования межцепного обмена в аморфном ПЭТФ. Два года спустя Benoit и др. [125] предложили метод определения константы скорости реакции по данным SANS. Вкратце он состоит в следующем.

Пусть $Q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$ – вектор рассеяния, где λ – длина волны нейтронного пучка, а θ – угол

рассеяния. Рассмотрим диапазон $1/R_g \leq Q \leq 1/b$ (R_g и b – радиус инерции и длина статистического сегмента полимерной цепи соответственно). Можно показать, что в этом диапазоне обратная приведенная интенсивность когерентного рассеяния I^{-1} пропорциональна Q^2 при условии, что цепи имеют гауссову конформацию. Согласно расчету в рамках теории среднего поля, прямая $I^{-1}(Q^2)$ пересекает ось $Q = 0$ в точке

$$\begin{aligned} I^{-1}(Q = 0) &= Z = \\ &= \frac{1}{2\phi(1-\phi)}(L_D^{-1} + L_H^{-1} - \bar{N}^{-1}) - 2\chi, \end{aligned} \quad (25)$$

где \bar{N} – среднечисленная степень полимеризации, L_D , L_H – средняя длина дейтерированного D и недейтерированного H блоков соответственно, ϕ – доля звеньев D, χ – параметр Флори–Хаггинса, описывающий взаимодействия между звеньями D и H.

Поскольку значения L_D и L_H изменяются в ходе реакции, величина Z также зависит от времени. Benoit и др. [125] полагали, что оба типа межцепного обмена можно рассматривать как реакцию между диадами HH, DD и HD. Средняя длина блоков в такой реакции изменяется согласно формуле (22), причем входящие в эти выражения доли диад даются соотношениями (24). Подставляя L_D и L_H в формулу (25), находим Z в виде

$$Z(t) = Z(0) + (1 - \exp(-kt/2))/(2\phi(1-\phi)) \quad (26)$$

Определяя по данным SANS значение Z в различные моменты времени, можно найти из уравнения (26) значение константы скорости реакции k . Авторы работы [125] отметили, что в случае обмена с концевой группой $k \sim 1/\bar{N}$, в то время как для прямого обмена константа скорости не должна зависеть от средней молекулярной массы смеси.

Исследуя методом SANS обменную реакцию в образцах чистого ПЭТФ, Collins и др. [126] показали, что константа скорости заметно возрастает при уменьшении средней молекулярной массы полимера. Из этого следует, что основной реакцией в данной системе является обмен с концевой группой (предположительно, алкоголиз). В то же время величина энергии активации реакции (около 160 кДж моль⁻¹) оказалась не зависящей от молекулярной массы ПЭТФ.

MacDonald и др. [127], Arrighi и др. [128], Li и др. [129] исследовали методом SANS межцепной обмен в расплавах ЖК-сополиэфиров, содержащих ароматические группы в основной цепи. Анализ кинетики при температурах, когда полимеры находятся в изотропной фазе, позволил найти константу скорости и оценить энергию активации реакции, которая оказалась близкой к энергии активации для ПЭТФ (около 150 кДж моль⁻¹). В нематической фазе в ходе реакции происходит изменение наиболее выгодной конформации цепи, что влияет на интенсивность рассеяния. В результате интенсивность I зависит от вектора рассеяния Q достаточно слабо, что, по мнению авторов работы [129], делает невозможным применение метода SANS для анализа кинетики межцепного обмена в нематических полимерах.

Более эффективно строение реагирующих цепей в упорядоченном состоянии может быть изучено с помощью рассеяния рентгеновских лучей. McCullagh и др. [130, 131] применили этот метод для слежения за реакцией в смеси сополимеров *n*-гидроксибензойной и 2-гидрокси-6-нафтойной кислот. Главный максимум рассеяния обусловлен корреляциями в коротких последовательностях (около пяти звеньев), поэтому в качестве исходных компонентов смеси брали не гомополимеры, а случайные сополимеры разного состава. Найденная энергия активации (142 кДж моль⁻¹) близка к значениям, характерным для нежидрокристаллических полимеров, а константа скорости на порядок меньше, что, по-видимому, обусловлено низкой подвижностью упорядоченных цепей.

Особую ценность имеют кинетические данные двух независимых методов. Collins и др. [132] исследовали межцепной обмен в смеси ПЭТФ/ПЭН методом SANS и показали, что величина константы скорости реакции при разных температуре и составе смеси хорошо согласуется с аналогичными данными, полученными для этой же системы методом ЯМР ¹H [112].

Авторы работ [112, 133] отмечают, что метод SANS более эффективен на начальной стадии реакции, когда блоки когерентно рассеивающих звеньев достаточно длинные, в то время как метод ЯМР лучше работает на поздней стадии, когда в цепях больше границ, что делает изменения в спектрах более выраженными.

Все методы, описанные выше, позволяют проанализировать строение цепей для реагирующей смеси в среднем. В то же время если обмен начинается в смеси гомополимеров, то на ранней стадии реакции, пока гомополимеры не израсходованы, свойства смеси в целом и свойства сополимера (продукта реакции) могут существенно различаться. Montaudo и др. разработали метод определения строения сополимера, основанный на анализе масс-спектров с использованием оригинальной методики статистической обработки данных [134, 135]. Для проверки результатов проводили численное моделирование реакции методом Монте-Карло [136]. Применив предложенный метод для исследования реагирующих смесей ПЭТФ/полиэтиленадипинат [137], ПБТФ/ПК и ПЭТФ/ПК [138], нейлон-6,6/нейлон-6,10 [139], Montaudo и др. показали, что в ряде случаев [138] по составу образующегося сополимера можно судить о преобладающем механизме межцепного обмена.

Наконец, нужно отметить попытки установить механизм обмена путем проведения реакции между модельными соединениями [140, 141] или в полимерных смесях, где концевые группы цепей заблокированы [112, 142]. Тем не менее даже для активно исследуемой смеси ПЭТФ/ПЭН вопрос о преобладающем механизме обмена до сих пор дискутируется в литературе [132, 141–143].

4.3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Описание диадного и триадного состава сополимеров, рассмотренное в предыдущем разделе, является частью более общей теоретической задачи – расчета ММР и блочно-массового распределения (БМР) смеси, в которой протекает реакция межцепного обмена.

Наиболее просто определить равновесные распределения. Еще в 1942 г. Flory показал [144], что ансамбль цепей, характеризующийся наиболее вероятным ММР $m_i = (n/\bar{N}^2)(1 - \bar{N}^{-1})^{i-1}$ (распределением Флори), где m_i – доля цепей из i звеньев, n – полное число звеньев в системе, \bar{N} – среднечисленная степень полимеризации, обладает наибольшей энтропией смешения при условии постоянства общего числа цепей и звеньев. Поскольку эти величины действительно сохраняют-

ся в ходе обменных реакций, любая из таких реакций должна приводить к ММР Флори. К такому же выводу пришли Иванов и др. [145] при рассмотрении стационарного решения кинетических уравнений для ММР, а также Jo и др. [146], моделировавшие процесс межцепного обмена методом Монте-Карло. Берлин и др. [147] показали, что и при учете возможности образования циклов в ходе внутрицепных обменных реакций равновесное ММР линейных цепей имеет вид, предсказанный Флори, а распределение длины циклических молекул аналогично найденному в работе [148] для равновесной циклизации. Bladon и др. [149] обнаружили возможность существования нематической и изотропной фаз в жидкокристаллическом полимере за счет обменной реакции. Обе фазы характеризуются ММР Флори, но с разным значением \bar{N} . Наконец, Плечова и др. [150] нашли (для частного случая), что равновесное БМР сополимера (продукта реакции) описывается распределением Бернулли.

Вычисление переходных ММР и БМР, определяющих строение реагирующих цепей в произвольный момент времени, представляет собой более трудную задачу. Kotliar [151, 152] предложил статистический метод расчета переходных распределений. В рамках этого метода межцепной обмен рассматривается как двухстадийный процесс: происходит заданное число разрывов цепей в случайных местах, затем перемешивание образовавшихся субцепей и наконец соединение их концов, восстанавливающее исходное число цепей в системе. Число разрывов в расчете на среднечисленную цепь линейно увеличивается со временем, поэтому можно использовать эту величину в качестве эффективной конверсии. Такой метод позволяет рассчитать статистические характеристики реагирующих цепей при заданной конверсии, не обращаясь к выводу и решению кинетических уравнений. Существенным недостатком метода является учет разрывов только тех связей, которые присутствуют в исходных цепях, при этом не рассматриваются разрывы связей, образовавшихся в ходе межцепного обмена, т.е. обратная реакция. Поэтому, как показано в работе [153], описанный метод будет приводить к правильному результату только на начальной стадии

процесса, когда вкладом обратной реакции можно пренебречь.

Gallardo и др. [154] применили статистический метод для описания обменной реакции в смеси поли-*L*-молочной кислоты и олигомерного ПЭГ. В этом случае использование статистического метода более обосновано, поскольку основной вклад вносит реакция алкоголиза между OH-группами подвижного ПЭГ и сложноэфирными группами поли-*L*-молочной кислоты. Обратной реакцией можно пренебречь, так как в равновесии подавляющее большинство OH-групп принадлежит звеньям молочной кислоты. Рассчитанная зависимость средней длины блока молочной кислоты от конверсии OH-групп ПЭГ хорошо описывает экспериментальные данные, полученные методом ЯМР ^1H .

В общем случае более продуктивным для описания эволюции ММР и БМР в ходе реакций межцепного обмена является кинетический метод. В рамках этого метода модель обменной реакции выглядит следующим образом. Акт реакции прямого обмена включает в себя разрыв двух цепей в месте их контакта с последующим перекрестным соединением образовавшихся концов. Обмен с концевой группой заключается в атаке активной концевой группы на внутреннее звено, в результате чего атакующий конец присоединяет к себе один из образовавшихся концов, в то время как другой появившийся конец становится активным.

Интересная процедура вывода кинетического уравнения для ММР была предложена Kondepudi и др. [155], использовавшими аналогию между межцепными реакциями и столкновениями в модельном газе из твердых шариков. Величины, сохраняющиеся в ходе обменной реакции, – полное число цепей m и среднечисленная длина цепи \bar{N} , соответствуют инвариантам для газа – полному числу молекул и средней энергии молекулы соответственно. Равновесное ММР (распределение Флори) принадлежит к тому же типу, что и распределение Максвелла–Больцмана, характеризующее равновесие в газе. В работе [155] аналитически и с помощью моделирования методом Монте-Карло показано, что скорость, с которой релаксирует флуктуация концентрации цепи из N звеньев за счет реакции межцепного обмена, приблизительно пропорциональна величине $(N + \bar{N})$.

Lertola [156] вывел кинетическое уравнение, описывающее эволюцию ММР в ходе реакции прямого обмена, но ограничился его численным решением. Более простой вид этого уравнения был найден Кудрявцевым [157]:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = k \left(\sum_{r=1}^i \sum_{j=r}^{\infty} \sum_{l=i-r+1}^{\infty} m_j m_l / \bar{N} - i m_i \right) \quad (27)$$

Здесь $m_i = m_i(t)$ – число цепей, содержащих i звеньев (рассмотрим для определенности случай полигидроксикислот, когда на каждое звено в основной цепи приходится одна способная к разрыву связь), k – эффективная константа скорости обмена, ее размерность – обратное время. Стандартным способом решения уравнений подобного вида является метод производящей функции [48]. В случае длинных цепей удобно перейти к непрерывному распределению $\phi(x, t) dx = m_i(t) / (\sum_{i=1}^{\infty} m_i(t))$, где $x = i / \bar{N}$; его производящая функция вводится как $\phi(p, t) = \int_0^{\infty} e^{-px} \phi(x, t) dx$.

Из уравнения (27) нетрудно вывести уравнение для производящей функции в виде [157]

$$\frac{\partial \phi(p, \tau)}{\partial \tau} = (1 - \phi(p, \tau))^2 / p^2 + \frac{\partial \phi(p, \tau)}{\partial p}, \quad (28)$$

где в качестве безразмерного времени $\tau = \bar{N}kt$ выступает число актов обмена в расчете на среднечисленную цепь за время t .

Решение этого уравнения дается соотношением

$$\phi(p, \tau) = \frac{\tau + \Phi_0(p + \tau) \times (p(p + \tau) - \tau)}{\tau(1 - \Phi_0(p + \tau)) + p(p + \tau)} \quad (29)$$

Здесь $\Phi_0(p + \tau) = \int_0^{\infty} e^{-(p+\tau)x} \phi(x, 0) dx$.

Зная производящую функцию, можно вычислять различные средние, не обращаясь к расчету самой функции ММР. Например, среднемассовая и z -средняя степени полимеризации задаются формулами

$$\begin{aligned} N_w(\tau) &= -\bar{N} \left(\frac{d^2 \phi(p, \tau)}{dp^2} / \frac{d\phi(p, \tau)}{dp} \right)_{p=0} = \\ &= 2\bar{N}(\tau + \phi_0(\tau) - 1)/(\tau(1 - \phi_0(\tau))) \\ N_z(\tau) &= -\bar{N} \left(\frac{d^3 \phi(p, \tau)}{dp^3} / \frac{d^2 \phi(p, \tau)}{dp^2} \right)_{p=0} = \\ &= 3\bar{N} \frac{\tau(1 - d\phi_0(\tau)/d\tau) - 2(1 - \phi_0(\tau))}{(1 - \phi_0(\tau))(\tau - 1 + \phi_0(\tau))} \end{aligned} \quad (30)$$

Значения параметров ММР определяют физические параметры системы, как, например, вязкость. В работе [158] проведены расчеты изменения вязкости в ходе обменной реакции, что позволило качественно интерпретировать данные измерений для смесей, подвергавшихся реакционной экструзии в течение различного времени.

Для нахождения функции ММР необходимо выполнить обратное преобразование Лапласа

$$\phi(x, \tau) = \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \phi(p - \tau, \tau) e^{px} dp \quad (31)$$

В работе [157] рассчитаны переходные ММР для двух типов начального распределения – монодисперсного расплава $\phi(x, 0) = \delta(x - 1)$, где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака, и смеси двух полимеров, характеризующихся ММР Флори со средним значением степени полимеризации \bar{N}_1 и \bar{N}_2 и мольной долей ϕ и $1 - \phi$ соответственно:

$$\begin{aligned} \phi(x, 0) &= ((1 - \beta)\alpha^2 \exp(-\alpha x) - \\ &- (1 - \alpha)\beta^2 \exp(-\beta x))/(\alpha - \beta) \end{aligned}$$

Здесь $\alpha = \bar{N}/\bar{N}_1$, $\beta = \bar{N}/\bar{N}_2$, $\bar{N} = \bar{N}_1\bar{N}_2/(\bar{N}_1(1 - \phi) + \bar{N}_2\phi)$.

Теоретические расчеты согласуются с результатами моделирования прямого межцепного обмена методом Монте-Карло [159]. Так, на рис. 16 построены переходные распределения для изначально монодисперсного расплава. Видно, что расчетные кривые хорошо описывают точки – данные численного эксперимента.

Кинетическое уравнение для ММР при обмене с концевой группой было выведено Ивановым и др. [145] в предположении, что все концевые группы активны и вступают в реакцию с одинаковой скоростью:

$$\begin{aligned} \partial m_i / \partial t &= \\ &= k \left(\sum_{l=i}^{\infty} m_l / \bar{N} + \sum_{j=1}^i \sum_{l=i-j+1}^{\infty} m_l m_j / \bar{N} - m_i - i m_i / \bar{N} \right) \end{aligned} \quad (32)$$

Позже Hermans [160] решил это уравнение методом производящей функции. Кудрявцев [161] рассмотрел случай непрерывного распределения, когда уравнение для производящей функции имеет вид

$$\begin{aligned} \partial \phi(p, \tau) / \partial \tau &= (1 - \phi^2(p, \tau)) / p - \phi(p, \tau) + \\ &+ \partial \phi(p, \tau) / \partial p, \end{aligned} \quad (33)$$

где через $\tau = kt$ обозначено число актов обмена в расчете на одну концевую группу за время t . Решение уравнения (33) дается соотношением

$$\phi(p, \tau) = \frac{\phi_0(p + \tau) + p + \tau - 1 + e^{-\tau}(1 - p)(1 - \phi_0(p + \tau)) \times (1 + p + \tau)}{(\phi_0(p + \tau) + p + \tau - 1)(1 + p) + e^{-\tau}(1 - \phi_0(p + \tau)) \times (1 + p + \tau)} \quad (34)$$

Среднемассовая и z -средняя степень полимеризации вычисляются по формулам (30). В данном случае

$$\begin{aligned} N_w(\tau) &= \frac{2\bar{N}}{1 - e^{-\tau}(1 + (\tau^{-1} + (\phi_0(\tau) - 1)^{-1})^{-1})} \\ N_z(\tau) &= -3\bar{N} \frac{(1 - \tau - \phi_0(\tau))^2 - e^{-\tau}((1 - \phi_0(\tau))^2 + \tau^2(d\phi_0(\tau)/d\tau))}{(1 - \tau - \phi_0(\tau))^2 - e^{-\tau}(1 - \tau - \phi_0(\tau)) \times (1 - (1 + \tau)\phi_0(\tau))} \end{aligned} \quad (35)$$

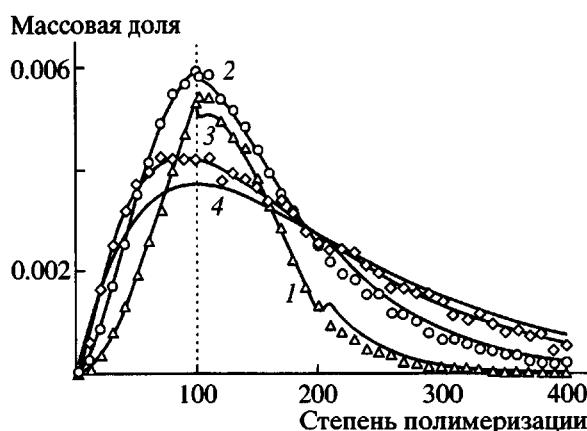


Рис. 16. Эволюция ММР смеси полимеров в ходе реакции прямого обмена [159]. Кривые (расчет) и точки (моделирование) построены для разного числа актов обмена в расчете на среднюю цепь $\tau = 1$ (1), 3 (2) и 10 (3). 4 – равновесное ММР Флори. Массовая доля непрореагировавших цепей не показана. В начальный момент все цепи состоят из 100 звеньев (вертикальная штриховая линия), $\phi = 0.5$.

Сама функция ММР может быть найдена по формуле (31).

На рис. 17 представлены переходные ММР для изначально монодисперсного расплава.

Сравнив рис. 16 и 17, видим, что два типа обменных реакций приводят к существенно разным ММР на ранней стадии реакции. Таким образом, определяя экспериментально для реагирующей системы такую характеристику ММР, как индекс полидисперсности, можно сделать вывод о преобладающем механизме обмена. Следует, однако, иметь в виду, что при других начальных условиях разница в переходных ММР может быть менее выражена, например для смесей, исходные компоненты которых имеют ММР Флори [161].

Сопоставляя уравнения (28) и (33), заметим, что скорость релаксации ММР к распределению Флори зависит только от значения безразмерного времени τ , которое вводится по-разному для двух типов обменной реакции. При заданной величине τ в случае прямого обмена $\tau \sim \bar{N}^{-1}$, следовательно, релаксация ММР будет протекать быстрее в системе с большим значением \bar{N} . В самом деле, длинная цепь испытывает за единицу времени больше актов обмена, чем короткая.

Для обмена с концевой группой указанный эффект компенсируется уменьшением числа конце-

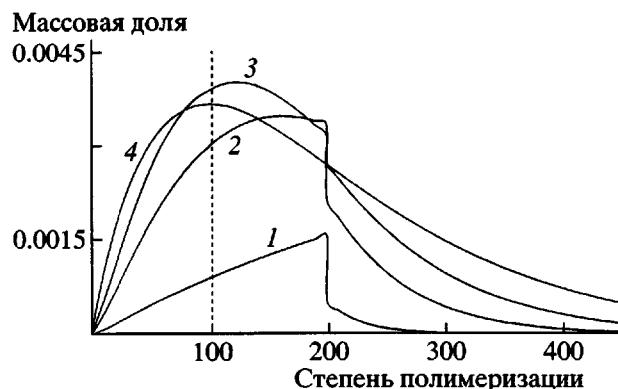


Рис. 17. Эволюция ММР смеси полимеров в ходе реакции обмена с концевой группой [161]. Кривые соответствуют разному числу актов обмена в расчете на среднюю цепь $\tau = 0.2$ (1), 1 (2) и 2 (3). 4 – равновесное ММР Флори. Массовая доля непрореагировавших цепей не показана. В начальный момент все цепи состоят из 100 звеньев (вертикальная штриховая линия), $\phi = 0.5$.

вых групп, обратно пропорционального \bar{N} . Таким образом, в реагирующей системе, где преобладает этот тип обмена, скорость релаксации ММР не зависит от средней длины цепи.

Эволюцию БМР в ходе обменных реакций удобно описывать, вводя для каждого типа звеньев переменные m_{1i}, m_{2i}, m_{3i} , отвечающие числу гомополимерных цепей, концевых и внутренних блоков в сополимере соответственно. Это позволяет различать строение сополимера – продукта реакции и строение смеси в целом (включая гомополимеры). Впервые уравнение такого типа было записано Розенбергом и др. [106] для обмена с концевой группой при условии, что число звеньев одного типа значительно превышает число звеньев другого типа. Уравнения без такого ограничения были получены недавно Кудрявцевым и Говорун как для прямого обмена [153], так и для обмена с концевой группой [162], создана программа для их численного решения.

На основании проведенных расчетов можно заключить, что в ходе обменной реакции в исходной смеси гомополимеров время установления стационарного БМР существенно больше, чем ММР (отношение этих времен порядка \bar{N}). Действительно, чтобы получить полностью случайный сополимер, необходимо, чтобы каждое звено

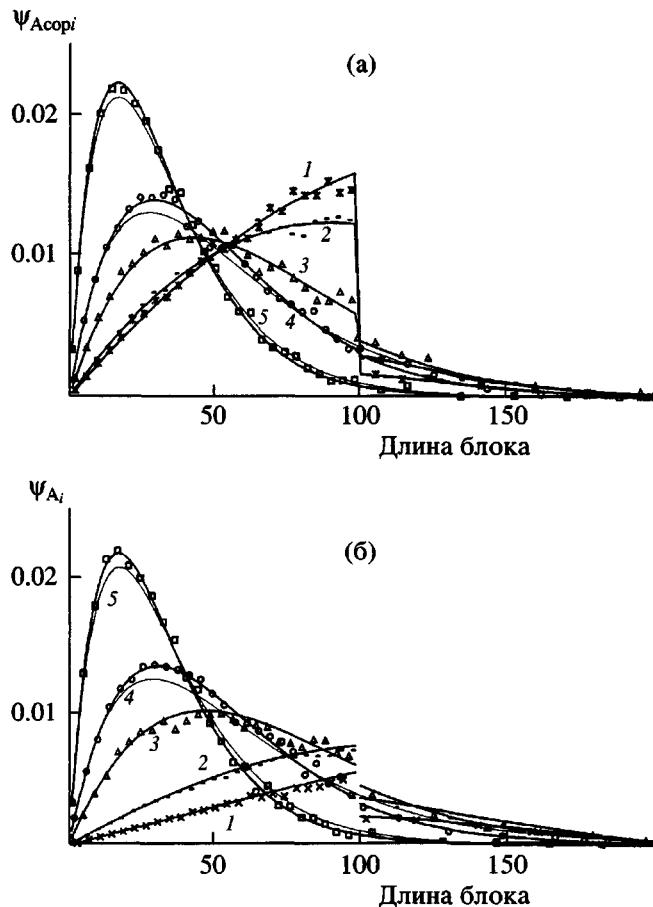


Рис. 18. Эволюция БМР звеньев А в сополимере Ψ_{Acopi} (а) и в смеси в целом Ψ_{Ai} (б) [153]. Кривые (расчет) и точки (моделирование) соответствуют различному числу актов обмена в расчете на звено $\tau = 0.005$ (1), 0.01 (2), 0.03 (3), 0.05 (4) и 0.1 (5). Тонкие линии вблизи кривых 4, 5 – распределение Флори для значения \bar{N}_A как для кривых 4, 5. $\bar{N}_{A0} = \bar{N}_{B0} = 100$, $\phi = 0.5$. На рис. б значения Ψ_{Ai} при $i = 100$ не показаны.

в среднем хотя бы один раз вступило в реакцию. В то же время, как показано выше, нескольких актов обмена в расчете на среднюю цепь достаточно, чтобы ММР приняло вид распределения Флори.

Следует подчеркнуть, что характерное время всей реакции обычно составляет несколько часов [100], а установление равновесного ММР занимает несколько минут, т.е. как раз то время, в течение которого реагирующая смесь проходит через экструдер. Поэтому исследование ранней стадии обменных реакций представляет значительный интерес для практики.

Рассмотрим рис. 18, где представлены переходные БМР в ходе прямого обмена для смеси изначально монодисперсных гомополимеров ($\bar{N}_{A0} = \bar{N}_{B0} = 100$, $\phi = 0.5$), построенные по данным теоретических расчетов [153] и моделирования методом Монте-Карло [159]. На ранней стадии реагирующая система представляет собой смесь исходных гомополимеров и цепей мультиблочного сополимера, причем БМР сополимера и смеси в целом существенно различаются (кривые 1 и 2 на рис. 18а и 18б). Содержание гомополимеров в смеси быстро падает со временем (для кривой 4 их массовая доля уже менее 1%), а БМР принимает вид распределения Флори (кривые, отвечающие этому распределению, показаны на рис. 18 рядом с кривыми 4, 5). После этого наблюдается постепенный сдвиг кривой БМР влево за счет уменьшения средней длины блока, но форма этой кривой, соответствующая распределению Флори, сохраняется.

В работах [153, 162] был также получен ряд аналитических результатов. В частности, показано, что для практически важного случая реакции между гомополимерами А и В, имевшими изначально ММР Флори со средней длиной цепи \bar{N}_{A0} и \bar{N}_{B0} соответственно, БМР реагирующей смеси в любой момент времени также описывается распределением Флори независимо от типа обменной реакции. Так, для блоков А (цепей гомополимера, концевых блоков сополимера и внутренних блоков сополимера) имеем

$$\begin{aligned} m_{A1i}(\tau) &= n\phi\left(\frac{1}{\bar{N}_A(\tau)} - \frac{R(\tau)}{2\phi}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{\bar{N}_A(\tau)}\right)^{i-1} \\ m_{A2i}(\tau) &= nR(\tau)\left(\frac{1}{\bar{N}_A(\tau)} - \frac{R(\tau)}{2\phi}\right) \left(1 - \frac{1}{\bar{N}_A(\tau)}\right)^{i-1} \\ m_{A3i}(\tau) &= n\phi\left(\frac{R(\tau)}{2\phi}\right)^2 \left(1 - \frac{1}{\bar{N}_A(\tau)}\right)^{i-1} \end{aligned} \quad (36)$$

Здесь ϕ – доля звеньев полимера А, $R(\tau)$ – число диад АВ + ВА в расчете на звено, $\bar{N}_A(\tau)$ – средняя длина блока А, безразмерное время $\tau = k_{AB}t$, где k_{AB} – эффективная константа скорости обмена между звеньями А и В. Аналогичные соотношения можно записать для блоков В. Величины R и

\bar{N}_A удовлетворяют простым уравнениям. Так, для прямого обмена нетрудно найти, что

$$\begin{aligned} R(\tau) &= 2\phi(1-\phi)\left(\left(1-\frac{1}{\bar{N}}\right)(1-e^{-\tau}) + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\bar{N}_{A0}} - \frac{1}{\bar{N}_{B0}}\right)(2\phi-1)(e^{-\tau/2} - e^{-\tau})\right) \quad (37) \\ \bar{N}_A(\tau) &= \left(\left(1-\frac{1}{\bar{N}}\right)(1-\phi)(1-e^{-\tau}) + \frac{1}{\bar{N}} + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\bar{N}_{A0}} - \frac{1}{\bar{N}}\right)(2\phi e^{-\tau/2} - (2\phi-1)e^{-\tau})\right)^{-1} \end{aligned}$$

при произвольном начальном ММР.

Отметим, что БМР Флори (формула (36)) является марковским распределением первого порядка. По-видимому, именно такое БМР имели сополимеры, исследованные в работе Devaux и др. [120] (раздел 4.2.)

В рассматриваемом случае БМР для смеси в целом и для сополимера АВ совпадает на протяжении всей реакции, в то же время состав сополимера зависит от времени:

$$\begin{aligned} \Phi_{cop}(\tau) &\equiv \\ &\equiv \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i(m_{A2i}(\tau) + m_{A3i}(\tau))}{\sum_{i=1}^{\infty} i(m_{A2i}(\tau) + m_{A3i}(\tau) + m_{B2i}(\tau) + m_{B3i}(\tau))} = \quad (38) \\ &= \left(1 + \frac{\phi \bar{N}_B(\tau)}{(1-\phi) \bar{N}_A(\tau)} \frac{(4(1-\phi) - R(\tau) \bar{N}_B(\tau))}{(4\phi - R(\tau) \bar{N}_A(\tau))}\right)^{-1} \end{aligned}$$

Выражение (38), справедливое для обоих типов обмена, описывает монотонное изменение состава сополимера от начального значения $\Phi_{cop0} = \bar{N}_{A0}/(\bar{N}_{A0} + \bar{N}_{B0})$ до равновесного $\Phi_{cop eq} = \phi$. Этот результат не согласуется с экспериментальными данными Montaudo и др. [138], которые получили, что при прямом обмене и обмене с концевой группой, когда все концевые группы участвуют в реакции, состав сополимера на протяжении всей реакции соответствует составу смеси в целом. Возможная причина расхождений состоит в том, что выравнивание состава сополимера и состава смеси происходит на ранней стадии реакции, т.е. гораздо быстрее, чем устанавливается

равновесное БМР сополимера, а экспериментальные данные относятся к последующей стадии, когда в смеси присутствует только сополимер.

В заключение обсудим правомерность интерпретации экспериментальных данных по кинетике обменных реакций с помощью уравнения $AA + BB \rightleftharpoons 2AB$, упоминавшегося в разделе 4.2.

Во-первых, в этом случае для нахождения средней длины блоков А и В используют статистические соотношения, справедливые для цепей бесконечной длины. Это приводит к ошибкам даже при $\bar{N} \gg 1$: например, для смеси гомополимеров в начальный момент считают, что блоки А и В имеют бесконечную длину. Формулы для длины блоков, найденные из общих уравнений для эволюции БМР [153, 162], лишены такого недостатка (например, выражения (37)).

Во-вторых, в общем случае необходимо учитывать реакции между звеньями одного типа (А и А, В и В). Эти реакции способствуют тому, что БМР для каждого типа блоков принимает вид распределения Флори, а также вносят вклад в установление равновесного ММР. Пренебречь указанными реакциями можно только в случае смеси, компоненты которой исходно имеют ММР Флори.

В-третьих, для обмена с концевой группой исходное соотношение между количеством концевых звеньев каждого типа может отличаться от состава смеси. В этом случае доли концевых звеньев A_e и B_e будут изменяться в ходе реакции, поэтому для описания эволюции диадного состава цепей следует пользоваться двумя уравнениями: $A_e + BB \rightleftharpoons AB + B_e$ и $B_e + AA \rightleftharpoons AB + A_e$ [162, 163].

В то же время, как показано в работах [153, 162], БМР принимает вид распределения Флори, а величины A_e и B_e – равновесное значение уже на ранней стадии реакции (несколько актов обмена в расчете на среднюю цепь). Из этого следует, что уравнение $AA + BB \rightleftharpoons 2AB$ можно использовать для описания экспериментальных данных по обмену с концевой группой, если исключить из рассмотрения точки, относящиеся к ранней стадии реакции (характерное время 5–10 мин).

Межцепной обмен часто протекает как побочная реакция в ходе поликонденсации или полиме-

ризации. Выведенные кинетические уравнения делают в принципе возможным включение обменной реакции в количественное описание более сложного процесса [48]. Простейшей задачей такого рода было бы рассмотрение одновременно протекающих реакций прямого обмена и обмена с концевой группой: по данным численного моделирования [164], эти реакции оказывают взаимный ускоряющий эффект.

4.4. ВЛИЯНИЕ МЕЖЦЕПНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

Межцепные взаимодействия как правило приводят к возникновению неоднородностей в смесях полимеров. В то же время во всех работах, цитированных в разделах 4.2 и 4.3, данный фактор не принимали во внимание. Это можно объяснить тем, что обменные реакции быстро улучшают совместимость смесей, и иногда требуется специальное исследование, чтобы установить несовместимость исходных полимеров в условиях эксперимента, как, например, в случае ПБТФ и ПК [165] или ПЭТФ и ПЭН [166]. Однако, как отмечают многие авторы [105, 107, 108], поскольку исходные компоненты несовместимы в подавляющем большинстве случаев, начальная структура смесей и условия проведения экспериментов должны оказывать существенное влияние на скорость обменных реакций.

Детальное исследование этой проблемы провели Shi и Jabarin [113] для системы ПЭТФ/ПЭН, сопоставив данные ЯМР ^1H по кинетике реакции, протекающей в статическом режиме в смесях с разной степенью предварительного измельчения, а также при пропускании смесей через одно- или двухшнековый экструдер. В последнем случае реакция протекала заметно быстрее за счет увеличения межфазной поверхности и контроля температуры. Ускоряющего эффекта можно достичь также за счет приготовления квазиоднородной смеси путем соосаждения компонентов из общего растворителя [111].

Квазиоднородные смеси пригодны для наблюдения за фазовым состоянием реагирующих смесей. Так, Backson и др. [133] исследовали методом SANS обменную реакцию в смеси ПЭТФ/ПБТФ в условиях, когда одновременно происходит кристаллизация. С помощью того же метода Yoon и др. [167] следили за совместным протеканием ре-

акции и фазового разделения в смеси ПК и сополиэфира сложного строения. В обеих работах было показано, что изменение температуры определяет отношение скоростей конкурирующих процессов.

Использование фазоконтрастной микроскопии позволяет непосредственно следить за развитием структур в реагирующих системах. Tanaka и др. [11] изучали спинодальный распад в исходно квазиоднородных реагирующих смесях ПК/ПЭТФ и ПК/полиарилат состава 50/50. В первом случае наблюдалось фазовое разделение, а реакция протекала на межфазной границе, приводя к ее уширению (рис. 19).

Во втором случае доминировала реакция во всем объеме, и хотя структура смеси становилась неоднородной, крупные частицы не появлялись, а через некоторое время смесь переходила в однородное состояние. Авторы работы [11] объяснили разницу в поведении смесей большей подвижностью цепей ПЭТФ ($T_g = 79^\circ\text{C}$) по сравнению с цепями полиарилата ($T_g = 203^\circ\text{C}$) в условиях эксперимента.

Аналогичный рост структур в реагирующей смеси ПЭТФ/ПЭН с последующей гомогенизацией наблюдали Bang и др. [168]. Контраст между фазами достигался за счет избирательной кристаллизации ПЭТФ при охлаждении смеси. Оказалось, что на поздней стадии процесса характерный масштаб неоднородности продолжает увеличиваться, несмотря на то, что смесь становится все более однородной по составу.

Для теоретической интерпретации экспериментов по фазовому разделению используются данные о структурном факторе системы. Они могут быть найдены как с помощью двумерного преобразования Фурье изображений, полученных с помощью микроскопа [11], так и методом светорассеяния [168, 169].

Tanaka и др. [11] разработали простейшую теоретическую модель для интерпретации спинодального распада в смеси ПК/полиарилат. В рамках линейной теории было рассмотрено поведение несовместимой смеси двух монодисперсных сополимеров в предположении, что в ходе реакции разница в составе этих сополимеров экспоненциально уменьшается со временем. Такой подход позволил описать наблюдаемую экспо-

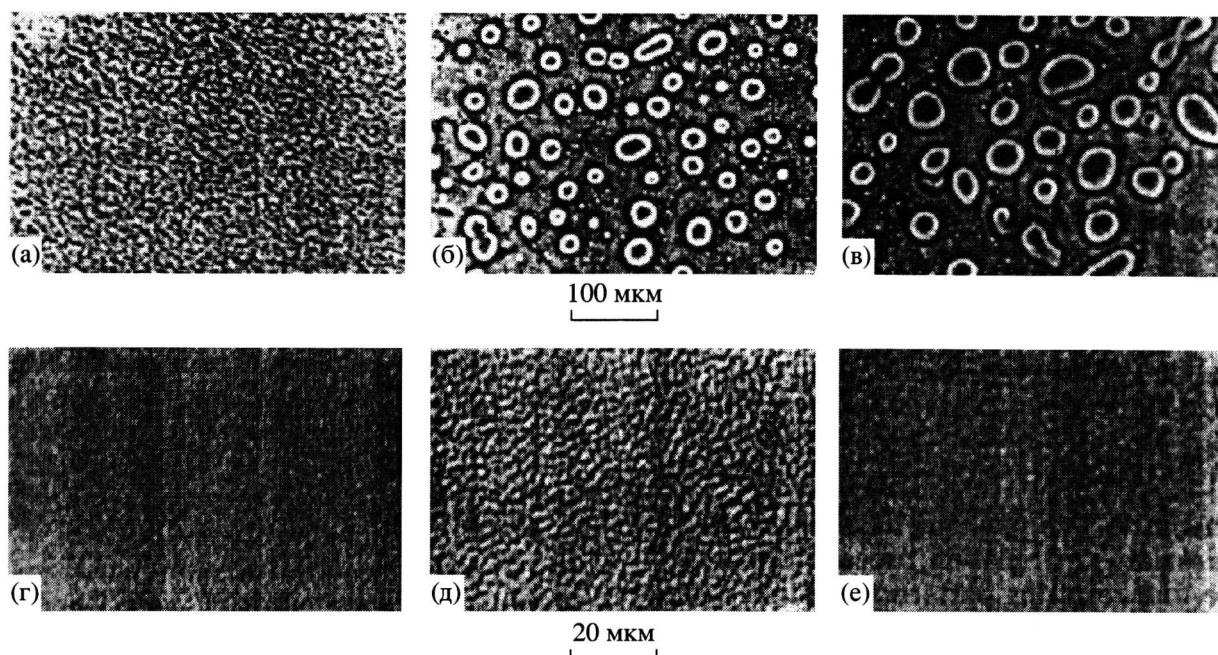


Рис. 19. Эволюция смеси ПК/ПЭТФ = 5/5 ($T = 251^\circ\text{C}$) через 10 (а), 185 (б) и 920 с (в), а также смеси ПК/полиарилат = 5/5 ($T = 240^\circ\text{C}$) через 10 (г), 2290 (д) и 3020 с (е) [11].

ненциальную зависимость времени достижения максимума интенсивности рассеяния от обратной температуры процесса.

Более детальное описание конкуренции между спинодальным распадом и межцепным обменом было предложено Говорун и Кудрявцевым [170]. В рамках теории среднего поля авторы исследовали устойчивость однородного состояния системы и показали, что в ходе реакции область неустойчивых мод сужается $\sim(\text{const}-t)^{1/2}$. Были выведены уравнения для структурного фактора, описывающие линейную стадию спинодального распада в расплаве марковского мультиблок-сополимера АВ. Путем численного решения этих уравнений исследован компатибилизирующий эффект обменной реакции. В реагирующей смеси сначала наблюдается рост приведенного структурного фактора $S_{AA}(\tilde{q}, \tau)/S_{AA}(\tilde{q}, 0)$ (рис. 20а), а затем его медленное уменьшение (рис. 20б).

Максимальное значение, которое достигается при $\tau \approx 1.5$ и $\tilde{q}^2 \approx 2$, более чем на порядок меньше величины структурного фактора для нереагирующей смеси при тех же значениях безразмерного времени $\tau = t/t_R$, где t_R – время диффузии цепи средней длины на свой радиус инерции R_g , и приведенного волнового вектора $\tilde{q} = qR_g$. Таким об-

разом, межцепной обмен существенно замедляет фазовое разделение, начиная с самых ранних стадий процесса.

Другой важной особенностью, которую вносит реакция, является заметное уменьшение со временем величины \tilde{q}_{\max} , соответствующей максимуму на кривой $S_{AA}(\tilde{q}, \tau)/S_{AA}(\tilde{q}, 0)$. Было показано, что характерный размер неоднородности, определяемый величиной $1/\tilde{q}_{\max}$, растет $\sim \exp(\text{const } t)$.

Полученные результаты в целом согласуются с данными светорассеяния для реагирующей смеси ПЭТФ/ПЭН [168, 169] и данными моделирования Монте-Карло, проведенного при небольших значениях энергии взаимодействия звеньев А и В и отношения скорости диффузии к скорости обменной реакции [171].

В отсутствие аналитических подходов численное моделирование в настоящее время является единственным способом теоретического исследования обменных реакций в гетерофазных системах. Ё и др. [172] моделировали прямой обмен и обмен с концевой группой в расплаве полимеров А и В ($\bar{N}_A = \bar{N}_B = 20$, $\phi = 0.25$) методом Монте-Карло. Использовалась кубическая решетка

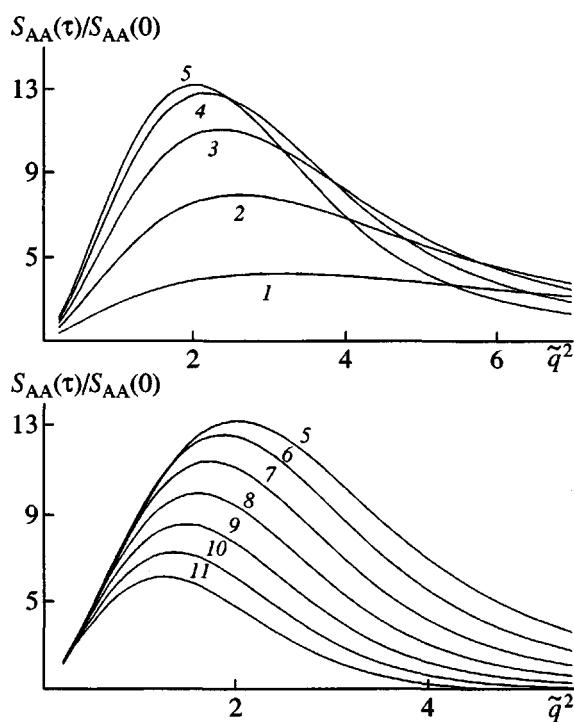


Рис. 20. Приведенный структурный фактор $S_{AA}(\tilde{q}, t)/S_{AA}(\tilde{q}, 0)$ для реагирующей смеси полимеров ($\bar{N}_A = \bar{N}_B = 20, p = 1/2, \chi = 0.4$) [170]. Кривые 1–11 построены для моментов безразмерного времени от $t = 0.3$ до 3.3 через равные промежутки $\Delta t = 0.3$.

$60 \times 60 \times 60$ со степенью заполнения звеньями полимеров 60%. Энергия взаимодействия E_{AB} между звеньями А и В выбиралась в диапазоне $(0.05–0.20)k_B T$. Были рассчитаны структурный фактор, а также профили концентрации звеньев А и В в зависимости от времени (рис. 21).

Из рис. 21 видно, что в начальный момент смесь состоит из двух четко выраженных доменов А и двух доменов В, т.е. находится в сильно сегрегированном состоянии. В ходе реакции разница между составом доменов постепенно уменьшается без изменения их характерных размеров. Моделируя обменную реакцию при разных значениях энергии взаимодействия звеньев E_{AB} , авторы работы [171] пришли к выводу, что в сильно несоставимых системах реакция протекает в течение долгого времени только на межфазных границах, в то время как при небольших значениях E_{AB} происходит изменение размеров доменов, по-видимому, за счет взаимодиффузии.

Межцепные взаимодействия могут не только замедлять скорость обмена, но и сдвигать равновесие между прямой и обратной обменными реакциями. Как показали с помощью моделирования Youk и Jo [173], обменная реакция в расплаве случайного сополимера АВ в ситуации, когда контакты между звеньями А и В неблагоприятны, приводит к увеличению средней длины блоков А и В. Те же авторы исследовали эффекты, вносимые присутствием в смеси третьего компонента – гомополимера С (реагирующего или нереагирующего) при различных значениях энергии взаимодействия звеньев А, В и С [174].

Другим фактором, который может вызвать удлинение блоков, является кристаллизация. Если проводить обменную реакцию при температуре немного ниже T_m одного из компонентов сополимера, то наиболее длинные блоки из звеньев этого компонента начнут переходить в кристаллическую фазу, реакция же будет восстанавливать равновесное БМР в аморфной фазе, тем самым увеличивая среднюю длину блока в системе. Неблагоприятные взаимодействия между звеньями разного типа в сополимере только ускоряют этот процесс. Такой эффект не только предсказан с помощью моделирования [173], но и подтвержден экспериментально для сополимера trimetilenterefталата и бисфенол-А карбоната [175].

Интересно, что даже в чистом ПЭТФ Li и др. [176] наблюдали ускорение (замедление) кристаллизации и увеличение степени кристалличности под давлением при добавлении катализатора (ингибитора) межцепного обмена. Возможной причиной этого является удаление с помощью обменной реакции различных топологических препятствий (например, зацеплений), возникающих при формировании кристалла.

Подводя итог рассмотрению реакций межцепного обмена, отметим, что актуальные задачи в настоящее время связаны с исследованием гетерофазных систем, где обменные реакции протекают одновременно с другими химическими и физическими процессами.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно констатировать значительный прогресс в экспериментальных и теоре-

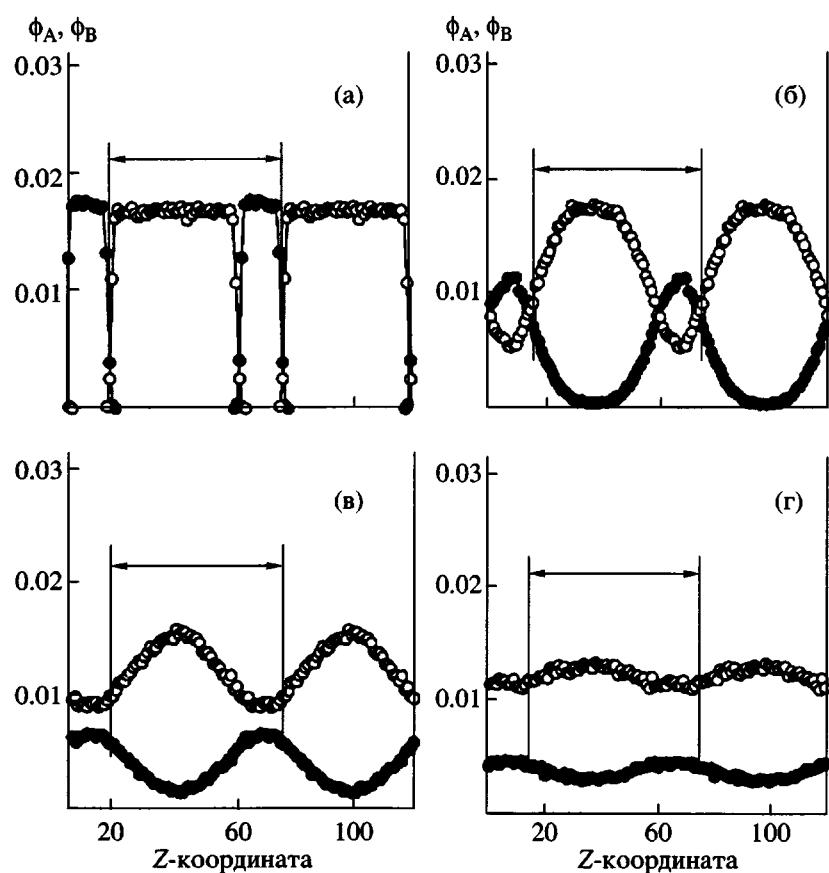


Рис. 21. Межцепной обмен в гетерофазной системе. Изменение со временем профилей концентрации звеньев А ϕ_A (темные кружки) и звеньев В ϕ_B (светлые) [172]. Время измеряется в шагах Монте-Карло и равно 0 (а), 1000 (б), 3000 (в) и 5000 (г).

тических исследованиях реакций в смесях полимеров, осуществленных в последнее десятилетие. Экспериментаторы интенсивно изучают относительно простые модельные системы: однородные и квазиоднородные расплавы, двух- и трехслойные пленки с хорошо определенными межфазными границами. Это позволяет оценивать вклад реакционной способности и диффузии в кинетику реакций, выявлять особенности реакций в межфазном слое, устанавливать механизм влияния блок-сополимеров на стабилизацию структуры смесей несовместимых компонентов. Результаты таких работ стимулируют теоретические исследования реакций в подобных модельных системах, при этом ключевым подходом в разработке теории является анализ межцепных взаимодействий. В области теории можно отметить следующие достижения. Детально описана эволюция структуры смеси совместимых полимеров (реагирующего и ускоряющего реакцию) под совместным влиянием полимераналогичной реакции с

внутри- и межцепным ускоряющими эффектами и взаимодиффузии. Описано влияние дублок-сополимера как на равновесие дисперсной смеси несовместимых полимеров, так и на динамику системы: рост частиц по механизму оствальдовского созревания, конкуренция между спинодальным распадом квазиоднородной смеси и реакцией образования дублок-сополимера *in situ*. Описана эволюция молекулярно-массового и блочно-массового распределений продуктов реакции межцепного обмена в гомогенной системе. Актуальной задачей является теоретический анализ реакций в гетерофазных системах как необходимый этап к последующему исследованию процессов реакционного смешения в экструдерах и других смесителях.

Авторы благодарны издательским компаниям "Elsevier", "Wiley Interscience", "American Chemical Society", "Наука", МАИК "Наука/Интерperiодика" за разрешение использовать рисунки из научных публикаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymer Blends / Ed. by Paul D., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000.
2. Utracki L.A. Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology. Minuch: Hanser Verlag, 1989.
3. Reactive Extrusion / Ed. by Xanthos M. Munich: Hanser Publ., 1992.
4. Xanthos M., Dagli S.S. // Polym. Eng Sci. 1991. V. 31. № 13. P. 929.
5. Баранов А.О., Комова А.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 10. С. 972.
6. Koning C., Van Duin M., Pagnouille C., Jerome R. // Polym. Sci. 1998. V. 23. № 4. P. 707.
7. Прут Э.В., Зеленецкий А.Н. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 1. С. 72.
8. Paul D.R., Barlow J.W., Keskkula H. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: Wiley, 1988. V. 12. P. 399.
9. Ермаков И.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2595.
10. Ермаков И.В., Лебедева Т.Л., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 6. С. 84.
11. Tanaka H., Suzuki T., Hayashi T., Nishi T. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 17. С. 4453.
12. Guegan P., Macosko C.W., Ishizone T., Hirao A., Nakahama S. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 18. С. 4993.
13. Orr C.A., Adedeji A., Hirao A., Bates F.S., Macosko C.W. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 4. С. 1243.
14. Schulze T.P., Cernohous J.J., Hirao A., Lodge T.P., Macosko C.W. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 4. С. 1191.
15. Kressler J. // Abstrs. 1 Int. Symp. "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces". Dresden, Germany, 2000. P. L10.
16. Litmanovich A.D., Platé N.A., Kudryavtsev Ya.V. // Prog. Polym. Sci. 2002. V. 27. № 5. P. 915.
17. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V. Macromolecular Reactions. Peculiarities, Theory, Experimental Approaches. New York: Wiley, 1995.
18. Jayabalan M. // J. Appl. Polym. Sci. 1982. V. 27. № 1. P. 43.
19. Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 11. С. 1838.
20. Keller J.B. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 11. P. 2584.
21. Platé N.A., Litmanovich A.D., Noah O.V., Toom A.L., Vasiljev N.B. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1974. V. 12. № 10. P. 2165.
22. Noah O.V., Litmanovich A.D., Platé N.A. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. № 8. P. 1711.
23. Литманович А.Д. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 240. № 1. С. 111.
24. Litmanovich A.D. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. № 3. P. 269.
25. Schaeften J.R., Sarasohn I.M. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. № 166. Pt. 2. P. 1049.
26. Litmanovich A.D., Cherkezyan V.O. // Eur. Polym. J. 1984. V. 20. № 11. P. 1041.
27. Cherkezyan V.O., Litmanovich A.D. // Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 7. P. 623.
28. Черкезян В.О., Литманович А.Д., Годовский Ю.К., Литманович А.А., Хромова Т.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 2. С. 112.
29. Яшин В.В., Ермаков И.В., Литманович А.Д., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 6. С. 955.
30. Говорун Е.Н., Яшин В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 58. № 8. С. 116.
31. Кудрявцев Я.В., Яшин В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 58. № 8. С. 139.
32. Yashin V.V., Kudryavtsev Ya.V., Govorun E.N., Litmanovich A.D. // Macromol. Theory Simul. 1997. V. 6. № 1. P. 247.
33. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Яшин В.В., Ермаков И.В., Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 1. С. 8.
34. Platé N.A., Litmanovich A.D., Yashin V.V., Kudryavtsev Ya.V., Govorun E.N. // Macromol. Symp. 1997. V. 118. P. 347.
35. Binder K., Silescu H. // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / Ed. by Kohlmetz K., Levy C., Walter P. New York: Wiley, 1989. Suppl. P. 297.
36. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа, 1991.
37. Зубарев Д.Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971.
38. Brochard F., Jouffroy F., Levinson P. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 10. P. 1638.

39. Kramer E.J., Green P.F., Palmstrom C. // Polymer. 1984. V. 25. № 4. P. 473.
40. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров / Пер. с англ. под ред. Кучанова С.И., Кислова В.В. М.: Мир, 1998.
41. Kudryavtsev Ya.V., Litmanovich A.D., Makeev A.G., Bogomolov S.V. // Macromol. Theory Simul. 1999. V. 8. № 2. P. 161.
42. Veytsman B.A. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 15. P. 8499.
43. Panayiotou C., Sanchez I.C. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. № 24. P. 10090.
44. Leibler L., Rubinstein M., Colbi R. H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 16. P. 4701.
45. Де Женн П. // Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. Лифшица И.М. М.: Мир, 1982.
46. Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 11. С. 1893.
47. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
48. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978.
49. Sundararaj U., Macosko C.W., Rolando R.J., Chan H.T. // Polym. Eng Sci. 1992. V. 32. № 24. P. 1814.
50. Sundararaj U., Macosko C.W. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 8. P. 2647.
51. Galloway J.A., Montminy M.D., Macosko C.W. // Polymer. 2002. V. 43. № 17. P. 4715.
52. Cole P.J., Cook R.F., Macosko C.W. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 8. P. 2808.
53. Zhao R., Macosko C.W. // J. Rheol. 2002. V. 46. № 1. P. 145.
54. Park D.W., Roe R.J. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 19. P. 5324.
55. Brown H.R. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 6. P. 2859.
56. Macosko C.W., Guegan P., Khandpur A.K., Nakayama A., Marechal P., Inoue T. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 17. P. 5590.
57. Jeon H.K., Macosko C.W. // Polymer. 2003. V. 44. № 18. P. 5381.
58. Lyu S.P., Jones T.D., Bates F.S., Macosko C.W. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 20. P. 7845.
59. Cigana P., Favis B.D., Jerome R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1996. V. 34. № 9. P. 1691.
60. Nakayama A., Inoue T., Guegan P., Macosko C.W. // Polym. Prepr. 1993. V. 34. № 2. P. 840.
61. Jeon H.K., Kim J.K. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 22. P. 8200.
62. Scott C., Macosko C. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 2. P. 205.
63. Lu Q.-W., Hoye T.R., Macosko C.W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2002. V. 40. № 14. P. 2310.
64. Orr C.A., Cernohous J.J., Guegan P., Hirao A., Jeon H.K., Macosko C.W. // Polymer. 2001. V. 42. № 19. P. 8171.
65. Roe R.J., Kuo C.M. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 21. P. 4635.
66. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. // J. Phys. Chem. Solids. 1961. V. 19. № 1–2. P. 35.
67. Helfand E., Tagami Y. // J. Polym. Sci. B. 1971. V. 9. № 9. P. 741.
68. Helfand E., Tagami Y. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56. № 7. P. 3592.
69. Helfand E., Tagami Y. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. № 4. P. 1812.
70. Helfand E., Sapse A.M. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 1327.
71. Helfand E., Bhattacharjee S.M., Fredrickson G. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 11. P. 7200.
72. Broseta D., Fredrickson G., Helfand E., Leibler L. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 1. P. 132.
73. Tang H., Freed K.F. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. № 9. P. 6307.
74. Ermoshkin A.V., Semenov A.N. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 19. P. 6294.
75. Wu D.T., Fredrickson G.H., Carton J.-P., Adjary A., Leibler L. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1995. V. 33. № 17. P. 2373.
76. Leibler L. // Macromolecules. 1982. V. 15. № 5. P. 1283.
77. Leibler L. // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 16. P. 1.
78. Shull K.R., Kramer E.J. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 22. P. 4769.
79. Semenov A.N. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 19. P. 4967.

80. Werner A., Schmid F., Muller M. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5370.
81. Kim S.H., Jo W.H. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 24. P. 12193.
82. Dai K.H., Norton L.J., Kramer E.J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 7. P. 1949.
83. Dai K.H., Kramer E.J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 11. P. 1943.
84. Lomellini P., Matos M., Favis B.D. // Polymer. 1996. V. 37. № 25. P. 5689.
85. Erukhimovich I., Govorun E.N., Litmanovich A.D. // Macromol. Theory Simul. 1998. V. 7. № 1. P. 233.
86. Говорун Е.Н., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1756.
87. Fayt R., Jerome R., Teyssie Ph. // Makromol. Chem. 1986. B. 187. № 4. S. 837.
88. Jo W.H., Kim S.H. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 22. P. 7204.
89. Kim S.H., Jo W.H., Kim J. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 21. P. 6933.
90. Kim S.H., Jo W.H., Kim J. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 13. P. 3910.
91. Kim S.H., Jo W.H. // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. № 10. P. 4267.
92. Cahn J.W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 93.
93. Кудрявцев Я.В., Говорун Е.Н., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 635.
94. Platé N.A., Litmanovich A.D., Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N. // Macromol. Symp. 2003. V. 191. P. 11.
95. Fortelný I. // J. Macromol. Sci., Phys. 2000. V. 39. № 1. P. 67.
96. Fortelný I., Živný I. // Polymer. 2000. V. 41. № 18. P. 6865.
97. Kawasaki K., Sekimoto K. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 7. P. 3063.
98. Leibler L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 6. P. 1602.
99. Yashin Y.V., Spontak R.J. // AIChE J. 1998. V. 44. № 2. P. 416.
100. Transreactions in Condensation Polymers / Ed. by Fakirov S. Weinheim: Wiley, 1999.
101. Ramjit H.G. // J. Macromol. Sci., Chem. 1983. V. 20. № 7. P. 659.
102. Ramjit H.G. // J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. 2003. V. 40. P. 141.
103. Pesneau I., Gregoire M., Michel A. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 79. № 9. P. 1556.
104. Marchese P., Celli A., Fiorini M. // Macromol. Chem. Phys. 2002. V. 203. № 4. P. 695.
105. Groeninckx G., Sarkissova M., Thomas S. // Polymer Blends / Ed. by Paul D.R., Bucknall C.B. New York: Wiley, 2000. V. 1. P. 417.
106. Розенберг Б.А., Иржак В.И., Ениколопян Н.С. Межцепной обмен в полимерах. М.: Химия, 1975.
107. Kotliar A.M. // J. Polym. Sci., Macromol. Rev. 1981. V. 16. P. 367.
108. Porter R.S., Wang L.-H. // Polymer. 1992. V. 33. № 10. P. 2019.
109. Lamba M. // Polym. Proc. Eng. 1987–88. V. 5. № 3–4. P. 297.
110. Yamadera R., Murano M. // J. Polym. Sci. A-1. 1967. V. 5. № 9. P. 2259.
111. Ihm D.W., Park S.Y., Chang C.G., Kim Y.S., Lee H.K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 10. P. 2841.
112. Collins S., Kenwright A.M., Pawson K., Peace S.K., Richards R.W., MacDonald W.A., Mills P. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 8. P. 2974.
113. Shi Y., Jabarin S.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 80. № 13. P. 2422.
114. Backson S.C.E., Kenwright A.M., Richards R.W. // Polymer. 1995. V. 36. № 10. P. 1991.
115. Jacques B., Devaux J., Legras R., Nield E. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 6. P. 1189.
116. Kim J.H., Lyoo W.S., Ha W.S. // J. Appl. Polym. Sci. 2001. V. 82. № 1. P. 159.
117. Matsuda H., Asakura T., Miki T. // Macromolecules. 2002. V. 35. № 12. P. 4664.
118. Matsuda H., Nagasaka B., Asakura T. // Polymer. 2003. V. 44. № 16. P. 4681.
119. Devaux J., Godard P., Mercier J.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. P. 1875.
120. Devaux J., Godard P., Mercier J.P., Touillaux R., Dereppe J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 10. P. 1881.
121. Fernandez-Berridi M.J., Iruin J.J., Maiza I. // Polymer. 1995. V. 36. № 7. P. 1357.
122. Tessier M., Fradet A. // e-Polymers. 2003. № 030.

123. Denchev Z., Kricheldorf H.R., Fakirov S. // *Macromol. Chem. Phys.* 2001. V. 202. № 4. P. 574.
124. Kugler J., Gilmer J.W., Wiswe D., Zachmann H.G., Hahn K., Fischer E.W. // *Macromolecules*. 1987. V. 20. № 5. P. 1116.
125. Benoit H.C., Fischer E.W., Zachmann H.G. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 3. P. 379.
126. Collins S., Peace S.K., Richards R.W., MacDonald W.A., Mills P., King S.M. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 8. P. 2981.
127. MacDonald W.A., McLenaghan A.D.W., McLean G., Richards R.W., King S.M. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 23. P. 6164.
128. Arrighi V., Higgins J.S., Weiss R.A., Cimecoglu A.L. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 20. P. 5297.
129. Li M.H., Brulet A., Keller P., Strazielle C., Cotton J.P. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 1. P. 119.
130. McCullagh C.M., Blackwell J., Jamieson A.M. // *Macromolecules*. 1994. V. 27. № 11. P. 2996.
131. McCullagh C.M., Blackwell J., Jamieson A.M. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 17. P. 4837.
132. Collins S., Peace S.K., Richards R.W., MacDonald W.A., Mills P., King S.M. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 18. P. 7695.
133. Backson S.C.E., Richards R.W., King S.M. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 15. P. 4205.
134. Montaudo M.S., Ballisteri A., Montaudo G. // *Macromolecules*. 1991. V. 24. № 18. P. 5051.
135. Montaudo M.S., Montaudo G. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 17. P. 4264.
136. Montaudo M.S. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 10. P. 2451.
137. Montaudo G., Montaudo M.S., Scamporrino E., Vitalini D. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 19. P. 5099.
138. Montaudo G., Puglisi C., Samperi F. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 3. P. 650.
139. Puglisi C., Samperi F., Di Giorgi S., Montaudo G. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 4. P. 1098.
140. Devaux J., Godard P., Mercier J.P. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1982. V. 20. № 10. P. 1895.
141. Alexandrova L., Cabrera A., Hernandez M.A., Cruz M.J., Abadie M.J.M., Manero O., Likhatchev D. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 20. P. 5397.
142. Kenwright A.M., Peace S.K., Richards R.W., Bunn A., MacDonald W.A. // *Polymer*. 1999. V. 40. № 21. P. 5851.
143. Stewart M.S., Cox A.J., Naylor D.M. // *Polymer*. 1993. V. 34. № 19. P. 4060.
144. Flory P.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1942. V. 64. № 9. P. 2205.
145. Иванов В.В., Шагинян А.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 161. № 1. С. 154.
146. Jo W.H., Lee J.W., Lee M.S., Kim C.Y. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1996. V. 34. № 4. P. 725.
147. Берлин А.Л., Иванов В.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1967. Т. 9. № 1. С. 61.
148. Jacobson H., Stockmayer W.H. // *J. Chem. Phys.* 1950. V. 18. № 12. P. 1600.
149. Bladon P., Warner M., Cates M.E. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 17. P. 4499.
150. Плечова О.А., Иванов В.В., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 166. № 4. С. 905.
151. Kotliar A.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1973. V. 11. № 6. P. 1157.
152. Kotliar A.M. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1975. V. 13. № 4. P. 973.
153. Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N. // e-Polymers. 2002. № 033.
154. Gallardo A., San Roman J., Dijkstra P.J., Feijen J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 21. P. 7187.
155. Kondepudi D.K., Pojman J.A., Malek-Mansour M. // *J. Phys. Chem.* 1989. V. 93. № 15. P. 5931.
156. Lertola J.G. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1990. V. 28. № 10. P. 2793.
157. Kudryavtsev Y.V. // *Macromol. Theory Simul.* 2000. V. 9. № 8. P. 675.
158. Sudduth R.D. // *Polym. Eng. Sci.* 2003. V. 43. № 3. P. 519.
159. Кононенко О.А., Кудрявцев Я.В., Литманович А.Д. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1412.
160. Hermans J.J. // *J. Polym. Sci. C*. 1966. V. 12. P. 345.
161. Kudryavtsev Y.V. // *Macromol. Theory Simul.* 2001. V. 10. № 4. P. 355.
162. Kudryavtsev Y.V., Govorun E.N. // e-Polymers. 2003. № 063.
163. Даутян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 2051.
164. Jang S.S., Ha W.S., Jo W.H., Youk J.H., Kim J.H., Park C.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1998. V. 36. № 10. P. 1637.

165. Pompe G., Haußler L. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1997. V. 35. № 13. P. 2161.
166. Kampert W.G., Sauer B.B. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 21. P. 8703.
167. Yoon H., Feng Y., Qiu Y., Han C.C. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 1994. V. 32. № 8. P. 1485.
168. Bang H.J., Lee J.K., Lee K.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 20. P. 2625.
169. Okamoto M., Kotaka T. // *Polymer*. 1997. V. 38. № 6. P. 1357.
170. Говорун Е.Н., Кудрявцев Я.В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 882.
171. Youk J.H., Jang S.S., Jo W.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2000. V. 38. № 4. P. 590.
172. Jo W.H., Kim J.G., Jang S.S., Youk J.H., Lee S.C. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 5. P. 1679.
173. Youk J.H., Jo W.H. // *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 2001. V. 39. № 12. P. 1337.
174. Youk J.H., Jo W.H. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 21. P. 7530.
175. Bae W.J., Jo W.H., Park Y.H. // *Macromol. Res.* 2002. V. 10. № 3. P. 145.
176. Li L.B., Huang R., Zhang L., Hong S.M. // *Polymer*. 2001. V. 42. № 5. P. 2085.

Reactions in Polymer Blends: Experiment and Theory (A Review)

N. A. Platé, A. D. Litmanovich, and Ya. V. Kudryavtsev

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Results of experimental and theoretical investigations of reactions in polymer blends, which have been performed in the last decade, are surveyed. Experimentalists extensively study relatively simple model systems: homogeneous and quasi-homogeneous melts or bilayer and trilayer films with well-defined interfaces. These studies make it possible to evaluate the contributions of reactivity and diffusion to the reaction kinetics, to reveal the specific features of reactions at the interface, to establish the mechanism of influence of block copolymers on the structure stabilization in incompatible blends, etc. The following achievements in theory are noted. The structural evolution of a blend of compatible (reacting and accelerating) polymers by the concerted action of a polymer-analogous reaction involving intra- and interchain acceleration effects and interdiffusion was first described by the methods of linear nonequilibrium thermodynamics. The effect of a diblock copolymer on both the equilibrium of a dispersed blend of compatible polymers and the dynamics of the system was described: the particle growth via the Ostwald ripening mechanism, and competition between the spinodal decomposition of a quasi-homogeneous blend and the reaction *in situ* of the diblock copolymer formation. The evolution of the molecular mass distribution and block length distribution of the products of interchain exchange in a homogeneous system was studied analytically and by Monte Carlo simulation. Some unsolved problems in this area are discussed.