

СРЕДНЕЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ
ОБРАЗОВАНИЕ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ



С. А. Вшивков



E.LANBOOK.COM

С. А. ВШИВКОВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Учебное пособие



ЛАНЬ

• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ • МОСКВА • КРАСНОДАР •
2021

УДК 66-033
ББК 35.71я723

В 90 **Вшивков С. А.** Фазовые переходы и структура полимерных систем : учебное пособие для СПО / С. А. Вшивков. — Санкт-Петербург : Лань, 2021. — 264 с. : ил. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-7291-8

Приведены общие сведения о полимерах и методах их получения. Кратко рассмотрены их физико-химические свойства. Обобщены и проанализированы опубликованные за последние 60 лет результаты исследования фазовых переходов в растворах, смесях и гелях полимеров в механическом поле (при растяжении, сжатии и сдвиговом деформировании, под действием положительного и отрицательного внешнего давления), а также вне поля. Рассмотрены системы с аморфным (жидкостным) расслаиванием с верхними и нижними критическими температурами растворения, с кристаллическим разделением фаз и с жидкокристаллическими фазовыми переходами.

Проанализировано влияние молекулярной массы, гибкости цепи и концентрации полимера, полярности и размеров молекул растворителя, скорости деформирования, поверхностных энергий компонентов на фазовые переходы полимерных систем. Описаны фазовые диаграммы и пульсирующий механизм фазового распада гелей спитых полимеров. Рассмотрены методы построения фазовых диаграмм полимерных систем.

Учебное пособие будет полезно преподавателям и учащимся учреждений среднего профессионального образования, специализирующимся в области технологии производства и переработки пластических масс и эластомеров, технологии кинофотоматериалов и магнитных носителей, получения изделий из полимерных композитов физикохимии полимерных систем.

УДК 66-033
ББК 35.71я723

Рецензенты:

В. Г. БУРЫНДИН — доктор химических наук, профессор кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров Уральского государственного лесотехнического университета;

А. Ю. ЗУБАРЕВ — доктор физико-математических наук, профессор Уральского федерального университета.

Обложка
Ю. В. ГРИГОРЬЕВА

© Издательство «Лань», 2021
© С. А. Вшивков, 2021
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2021

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом читателям учебном пособии обобщены и проанализированы данные о фазовых аморфных, кристаллических и жидкокристаллических переходах полимерных систем в механическом поле и вне поля.

В первой части приведены общие сведения о полимерах и методах их получения. Кратко рассмотрены их физико-химические свойства.

Во второй части описаны виды фазовых диаграмм, процессы динамического структурообразования, предшествующие аморфным и кристаллическим фазовым переходам в сдвиговом и продольном полях. Обсуждено влияние молекулярной массы и концентрации полимера, соотношения поверхностных энергий компонентов, размеров и формы молекул растворителей, скорости деформирования, внешнего давления на положение пограничных кривых растворов, смесей и гелей полимеров. Наряду с этим изложены теоретические представления о влиянии внешних полей на термодинамическую устойчивость полимерных систем.

Третья часть посвящена рассмотрению фазовых жидкокристаллических переходов. Обсуждено влияние молекулярной массы, химического строения и концентрации полимера, полярности молекул растворителей, механического и магнитного полей на положение пограничных кривых систем «полимер — растворитель», отделяющих изотропные области от анизотропных, самоорганизацию жесткоцепных макромолекул и реологические свойства систем.

В четвертой части изложены экспериментальные методы исследования фазовых переходов с указанием их возможностей. Описаны практически все известные на сегодня методы построения фазовых диаграмм полимерных систем, методики проведения экспериментов. Это способствует созданию единого подхода, единых требований к методам построения фазовых диаграмм и трактовке получаемых результатов. Отсутствие такого подхода приводит к накоплению противоречивой информации по вопросу о взаимной растворимости компонентов в полимерных системах.

Данное учебное пособие предназначено научным работникам, аспирантам, занимающимся исследованием, синтезом и переработкой полимеров, будет полезно студентам среднего профессионального образования, специализирующимся в области физикохимии полимерных систем.

Автор благодарен официальным рецензентам: д. ф.-м. н., профессору А. Ю. Зубареву и д. т. н., профессору Бурындину В. Г. за внимательное рассмотрение рукописи и ценные замечания.

ВВЕДЕНИЕ

Переработка полимеров в изделие — это сложный физико-химический процесс, состоящий не только в придании формы, но и в создании качества, т. е. структуры, обеспечивающей оптимальные свойства. Одним из распространенных способов переработки является перевод полимера в текучее состояние путем растворения, формование изделий из раствора и удаление растворителя для фиксации полученной формы. Существуют полимеры, которые могут быть переработаны только через стадию растворения. Несмотря на сложность таких процессов, через растворы ежегодно перерабатывают свыше 3.5 миллионов тонн полимерных материалов [Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. — М.: Химия, 1971]. Это прежде всего производство волокон и пленок, пленкообразующих материалов, используемых в виде растворов для покрытий (лаки, эмали и др.). При формовании из растворов огромную роль играют фазовые переходы, происходящие при переработке. Именно эти процессы, связанные с возникновением новых фаз (отделение фазы, содержащей высокую концентрацию полимера, процессы кристаллизации из растворов), обуславливают свойства получаемых изделий. Эти процессы существенны также при проведении полимеризации или поликонденсации в среде растворителей. Поэтому изучение фазовых равновесий в полимерных системах является исключительно актуальной задачей.

Исследования фазовых равновесий необходимы для развития теории растворов, так как дают возможность экспериментально проверять теоретические положения. Поэтому естественно, что вопросу фазовых равновесий уделяется большое внимание [1–32]. Фазовые диаграммы дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов. Именно в этом заключается их непреходящая ценность.

Первые в мире фазовые диаграммы систем «полимер — растворитель» были описаны в работах В. А. Каргина, С. П. Папкова, З. А. Роговина (ЖФХ. 1937. — Т. 10, № 1. — С. 156–157; № 4–5. — С. 607–619). Большой вклад в развитие представлений о термодинамике полимерных систем внесли А. А. Тагер, С. Я. Френкель, А. Е. Чалых, В. П. Будтов, Ю. С. Липатов, В. Н. Кулезнев, В. И. Кленин, П. Флори, Р. Конингсфелд, Г. Рехаге, Д. Паттерсон и др.

В процессе эксплуатации и переработки полимерные системы подвергаются различным механическим воздействиям (деформациям сдвига, растяжения, сжатия и др.). Так, направленное механическое воздействие является основным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Молекулярная ориентация, реализующаяся при деформировании расплавов или растворов, зафиксированная фазовым переходом (кристаллизацией), открыла возможность получения высокомодульных волокон.

Согласно предположению С. Я. Френкеля, механическое воздействие должно приводить к смещению пограничных кривых: бинодалей и кривых ликвидуса. Теория фазовых переходов в полимерных системах, возмущенных механическим полем, далека до завершения (под механическим полем понимается поле векторов напряжений (сил), возникающих в системе при ее деформировании). За послед-

ние 60 лет опубликовано достаточно большое число работ по изучению влияния механических воздействий на фазовые переходы в полимерных системах с аморфным и кристаллическим разделением фаз. Большинство из них рассмотрено в обзорах и в учебном пособии С. А. Вшивкова «Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях» (СПб. : Лань, 2013). Уже не подлежит сомнению тот факт, что механическое напряжение может выступать в качестве самостоятельного термодинамического фактора, определяющего положение бинодалей и кривых ликвидуса.

Особую роль в качестве объектов этих исследований играют жидкокристаллические системы. Более ста лет назад было установлено, что у некоторых веществ органической природы, находящихся в расплавленном состоянии, т. е. способных течь, обнаруживается анизотропия оптических свойств (двулучепреломление). Это обстоятельство и дало основание назвать такой тип веществ *жидкими кристаллами*.

Поскольку это фазовое состояние оказалось промежуточным между двумя известными фазовыми состояниями — кристаллическим и аморфным, — оно получило наименование мезоморфного («мезос» по-гречески означает средний, промежуточный). С 1960-х гг. началось практическое использование жидких кристаллов. Они произвели революцию в электронике при использовании в самых различных дисплеях (в часах, минителевизорах), ЖК-мониторах для компьютеров и др. В 1991 г. П. де Жен получил Нобелевскую премию «за обнаружение того, что методы, развитые для изучения явлений упорядоченности в простых системах, могут быть обобщены на жидкие кристаллы и полимеры».

Первым на способность полимеров к образованию мезофаз указал академик В. А. Каргин, который в 1941 г. писал, что «...взаимодействия между большими молекулами будут достаточно велики даже при весьма слабом взаимодействии отдельных звеньев. Следствием этого ... может явиться ориентировка таких больших молекул в некотором общем направлении». Теоретический анализ таких систем был сделан в 50-е годы XX века лауреатом Нобелевской премии, профессором П. Флори, который предложил вид фазовой диаграммы этих систем.

Фазовому переходу всегда предшествует самоорганизация макромолекул. Этот процесс, усиливающийся при наложении на полимерные системы внешних полей (магнитного, механического, электрического), может привести не только к смещению пограничных кривых (бинодалей, кривых ликвидуса), но и к изменению их формы, связанному с изменением типа фазового перехода. В учебном пособии обобщены данные о фазовых аморфных, кристаллических и жидкокристаллических переходах в полимерных системах.

ЧАСТЬ I. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

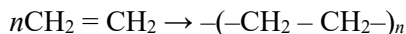
1.1. Основные понятия

Полимерами называют высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся групп атомов. Высокомолекулярными являются соединения с молекулярной массой (M) от нескольких тысяч до нескольких миллионов. Многократно повторяющаяся группа атомов называется *звеном*. Звенья соединяются в *цепи* (*макромолекулы*). Число звеньев в макромолекуле характеризуется *степенью полимеризации* (n). Высокомолекулярные соединения с молекулярной массой $M \approx 10^3$ называются *олигомерами*. Низкомолекулярное вещество, из которого получают полимер, является *мономером*.

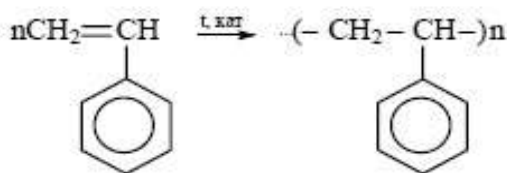
Если условно звено обозначить буквой A , то схематично макромолекулу можно представить как:



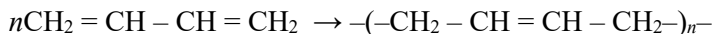
Название полимера образуется из названия мономера и приставки *поли*, что означает *много*. Например:



этилен \rightarrow полиэтилен



стирол \rightarrow полистирол



бутадиен \rightarrow полибутадиен

Полимеры, молекулы которых состоят из различных звеньев, называются *сополимерами*. Если условно такие звенья обозначить буквами A и B , то схематично макромолекулу можно представить как:



или



Названия сополимеров образуют из названий мономеров. Например, если сополимер получен из стирола и бутадиена, то такой сополимер называется бутадиен-стирольным.

По химическому составу полимеры подразделяются на *органические*, *элементоорганические*, *неорганические*. Макромолекулы органических полиме-

ров состоят из атомов углерода и водорода. В состав цепи могут входить также атомы кислорода, серы, азота. Элементоорганические полимеры содержат в основной цепи атомы кремния, титана и др. Неорганические полимеры не содержат в цепи атомов углерода.

По форме макромолекул полимеры делятся на линейные, разветвленные, сетчатые и т. д.

По пространственному строению макромолекул полимеры подразделяются на *стереорегулярные* и *нестереорегулярные* (или *атактические*) [1–3].

1.2. Способы получения полимеров

Полимеры получают методами полимеризации, поликонденсации и полимераналогичных превращений.

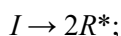
Полимеризация — метод получения полимеров из низкомолекулярных соединений (мономеров) без выделений побочных продуктов.

В качестве мономеров используются соединения с кратными связями: $C=C$, $C=N$, $C=O$, $C=C=O$, $C=C=C$, $C=N$, а также циклы (циклопропан, циклобутан и т. д.). В процессе полимеризации происходит разрыв одной из кратных связей или раскрытие циклов. Различают *гомополимеризацию* (получение полимера из одного вида мономера) и *сополимеризацию* (получение полимера из двух и более видов мономеров). В зависимости от характера активных частиц, вызывающих полимеризацию, различают *радикальную* и *ионную* полимеризации.

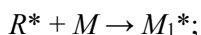
Радикальная полимеризация инициируется свободными радикалами. Радикал — частица с неспаренным электроном. Простейшим радикалом является атом водорода: H^{\bullet} . Реакция протекает через три стадии: а) инициирование; б) рост цепи; в) обрыв цепи.

а) *Инициирование* — образование радикалов из молекул мономера — происходит в результате двух типов реакций:

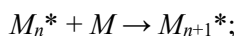
1) распад молекул инициатора (I) на радикалы (R^{\bullet}) при тепловом, фотохимическом, химическом, радиационном воздействии. Инициаторами полимеризации служат пероксиды (например, перекись бензоила), азосоединения, имеющие функциональную группу $-N=N-$ (например, динитрил-азо-биз-изомасляной кислоты) и другие соединения с ослабленными связями:



2) образующиеся радикалы взаимодействуют с молекулами мономера, которые превращаются в радикалы:

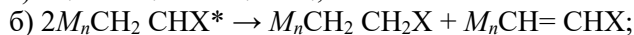
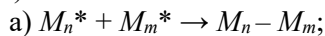


б) *рост цепи* происходит за счет последовательного присоединения мономеров к радикалам с образованием макрорадикалов:



в) *обрыв цепи* происходит в результате взаимодействия макрорадикалов с образованием макромолекул без неспаренных электронов. Обрыв цепи проте-

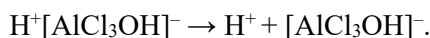
кает обычно в результате реакции диспропорционирования (а) или рекомбинации (б):



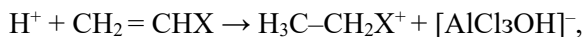
X — заместитель: CH_3 , C_2H_5 , OH , $COOH$, Cl и пр.

Ионная полимеризация также происходит через стадию образования активных центров, роста и обрыва цепи. Роль активных центров в этом случае играют анионы и катионы. Соответственно, различают *анионную* и *катионную* полимеризации.

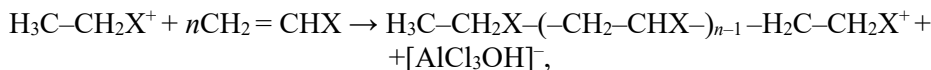
Инициаторами *катионной* полимеризации служат кислоты, например H_2SO_4 и HCl , кислоты Льюиса ($SnCl_4$, $TiCl_4$, $AlCl_3$). В качестве сокатализаторов используют HOH или HCl . Последние образуют с кислотами Льюиса комплексы, например: $AlCl_3 + H_2O \rightarrow H^+[AlCl_3OH]^-$, которые диссоциирует на ионы:



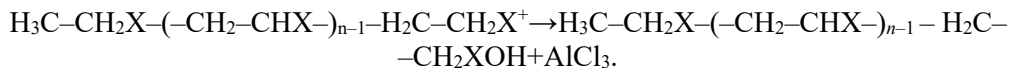
- Стадия иницирования описывается реакцией



- стадия роста:

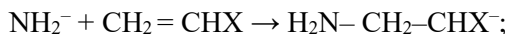
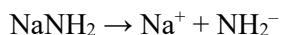


- стадия обрыва:



В качестве инициаторов *анионной* полимеризации используются щелочные металлы (Na , K), амиды щелочных металлов ($NaNH_2$) и др.

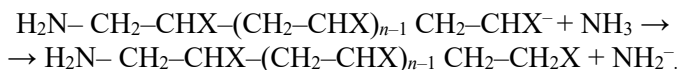
- Стадия иницирования (в среде жидкого аммиака NH_3):



- стадия роста:



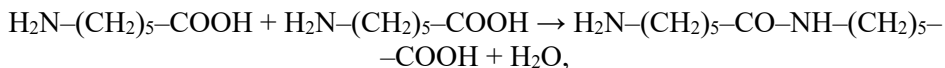
- стадия обрыва:



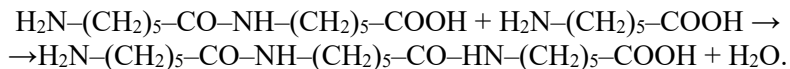
Стереорегулярные полимеры получают полимеризацией с помощью катализаторов Циглера — Натта (например, $TiCl_3 \cdot Al(C_2H_5)_2Cl$) и алкилов щелочных металлов (например, $H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-Li$) [2, 3].

Поликонденсация — реакция получения полимеров из низкомолекулярных веществ (мономеров) с выделением побочных продуктов, таких как вода, аммиак, HCl и др. В реакцию могут вступать мономеры, в молекулах которых есть функциональные группы: $-OH$, $-COOH$, $-COCl$, $-NH_2$ и др. При поликонденсации би-

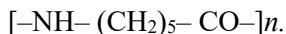
функциональных соединений получают линейный полимер. Например, из ε -аминокапроновой кислоты вначале получают димер:



затем тример



Затем тетрамер, пентамер и в итоге полимер — поли- ε -капроамид

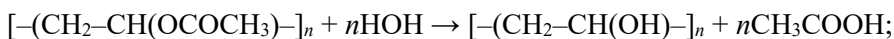


Поликонденсация соединений с тремя или более функциональными группами приводит к получению сшитых (трехмерных) полимеров. Примером трехмерной поликонденсации является взаимодействие мочевины ($\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2$) с формальдегидом (CH_2O), фенола ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$) с формальдегидом.

Полимераналогичные превращения заключаются в получении из одного полимера другого в результате химических реакций. Иногда такие реакции называют *реакциями функциональных групп*.

Примерами таких реакций являются:

- получение поливинилового спирта $[-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-)]_n$ из поливинилацетата



- получение эфиров целлюлозы [2, 3].

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

2.1. Гибкость цепи полимера

Уникальным свойством макромолекул является их *гибкость* — способность изменять свою форму в результате теплового движения звеньев или под влиянием внешнего поля. Это свойство обусловлено внутренним вращением отдельных частей молекулы относительно друг друга, которое наблюдается как для полимеров, так и для низкомолекулярных соединений. Вращение возможно только вокруг одинарных связей, например вокруг связей C–C, C–O, Si–O. Если в молекулах присутствуют большие по размерам заместители, например, в полистироле, то полное вращение вокруг связей C–C не реализуется. Наблюдаются только крутильные колебания (заторможенное внутреннее вращение).

Пространственные формы молекул, переходящие друг в друга в результате теплового движения звеньев или при воздействии внешнего поля, называются *конформациями*. При переходе молекулы из одной конформации в другую не происходит разрыва химических связей. Наиболее распространенной конформацией аморфных полимеров является *клубок* (рис. 2.1).

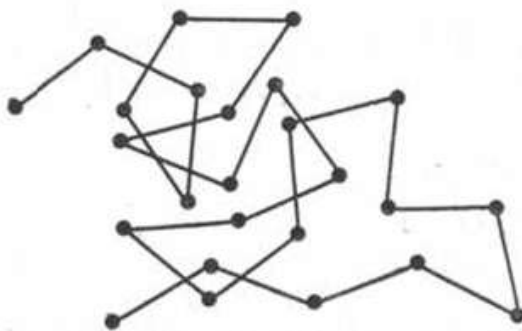


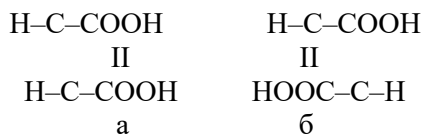
Рис. 2.1
Конформация клубка

Для кристаллических полимеров наиболее типичной является *складчатая конформация* (рис. 2.2).



Рис. 2.2
Складчатая конформация макромолекулы

Если в молекуле есть двойные связи C=C, как в этилене, то вращение не происходит. Такая пространственная форма молекулы, стабилизированная валентными углами и химическими связями, называется *конфигурацией*. Примером различных конфигураций являются малеиновая (а) и фумаровая (б) кислоты:



Для перехода из одной конфигурации в другую необходимо разорвать в молекуле одну из двух связей. Конфигурация (а) отвечает *цис-изомеру* (заместители находятся по одну сторону от двойной связи), конфигурация (б) отвечает *транс-изомеру* (заместители находятся по разные стороны от двойной связи). Для полимеров, в звеньях которых имеются двойные связи, также возможно цис- и транс-расположение заместителей, например: натуральный каучук — цис-полиизопрен, гуттаперча — транс-полиизопрен. Однако пространственная форма их молекул одна и та же — клубок. В этом отличие полимеров от низкомолекулярных соединений.

2.2. Релаксационные состояния и деформационные свойства аморфных и кристаллических полимеров

Релаксацией называется процесс достижения системой нового равновесного состояния после изменения внешних условий. Характеристикой такого процесса является *время релаксации* τ . Величина τ рассчитывается по уравнению

$$y = y_0 e^{-t/\tau},$$

где t — время; y_0 — значение наблюдаемого параметра в начальный момент времени при $t = 0$; y — значение наблюдаемого параметра при данном t .

В зависимости от времени релаксации структурных элементов (атомов, звеньев, сегментов¹, макромолекул) различают три релаксационных состояния аморфных полимеров: *стеклообразное*, *высокоэластическое* и *вязкотекучее*. Высокоэластическим называется состояние, находясь в котором, полимер способен к большим обратимым деформациям под воздействием очень небольших нагрузок. Стеклообразным называется состояние, находясь в котором, полимер имеет структуру жидкости, а механические свойства — твердого тела. Вязкотекучим называется состояние, находясь в котором, полимер способен к большим необратимым деформациям течения.

Переход полимера из одного состояния в другое реализуется изменением его температуры. Так, при нагревании реализуются переходы: стеклообразное состояние → высокоэластическое состояние → вязкотекучее состояние. Эти переходы обратимы, т. е. при охлаждении полимер из вязкотекучего состояния переходит в высокоэластическое и затем в стеклообразное состояние. Температура перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное называется температурой стеклования T_c . Температура перехода из высокоэластического состояния в вязкотекучее называется температурой текучести T_f . В полимере, находящемся в стеклообразном состоянии, в тепловом (колебательном) движе-

¹ Сегмент — наименьший отрезок цепи, перемещающийся в пространстве независимо от аналогичных соседних отрезков.

нии участвуют атомы и группы атомов. В высокоэластическом состоянии добавляются крутильные движения звеньев цепи и, соответственно, перемещения сегментов. Именно вследствие теплового движения звеньев макромолекулы принимают конформацию клубка, которая сохраняется в стеклообразном и вязкотекучем состоянии. В вязкотекучем состоянии добавляется перемещение макромолекул. Время релаксации звеньев в высокоэластическом состоянии составляет от 10^{-1} до 10^{-6} с. В стеклообразном состоянии движение звеньев отсутствует (заморожено). В вязкотекучем состоянии время релаксации звеньев на несколько порядков меньше, чем в высокоэластическом состоянии.

Деформационные свойства аморфных и кристаллических полимеров

Высокоэластическая деформация типична для полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии (эластомеров). Это большая по величине обратимая деформация, реализующаяся при малых приложенных напряжениях. При растяжении происходит разворачивание макромолекулярных клубков, в результате чего линейные размеры полимера могут увеличиваться в 7–10 раз. После снятия нагрузки в результате теплового движения звеньев (сегментов) макромолекулы снова сворачиваются в клубок.

Вынужденно-эластическая деформация наблюдается для стеклообразных полимеров. В отличие от простых низкомолекулярных стекол (канифоль, силикатное стекло и т. п.) стеклообразные полимеры способны при приложении больших усилий к значительным деформациям, достигающим иногда сотен процентов. Вынужденно-эластическая деформация — это большая по величине обратимая деформация стеклообразных полимеров при больших приложенных напряжениях. При нагревании деформированного полимера выше T_g он приобретает исходные форму и размеры. Такие большие деформации также обусловлены разворачиванием макромолекулярных клубков.

Деформация течения реализуется для полимеров, находящихся в вязкотекучем состоянии, и заключается в необратимом перемещении макромолекул друг относительно друга под действием приложенного напряжения.

Деформационные свойства кристаллических полимеров изучаются под действием больших приложенных напряжений. При растяжении кристаллического полимера одновременно протекают два процесса: разрушение исходной кристаллической решетки (аморфизация) полимера и его вторичная кристаллизация (рекристаллизация). В результате получается полимер с новой ориентацией кристаллитов.

**ЧАСТЬ II. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ
С АМОРФНЫМ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ
РАЗДЕЛЕНИЕМ ФАЗ**

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ

Развитие теории фазовых равновесий было обусловлено классическими работами Гиббса [1], Эндрюса [2] и Ван-дер-Ваальса [3]. Большой вклад в эти представления, в особенности для бинарных систем «жидкость — жидкость», внесен работами Алексеева [4] и Коновалова [5]. К настоящему времени выполнено огромное число работ по фазовому разделению низкомолекулярных жидких смесей. Так, в монографии Фрэнсиса [6] приведены данные для девяти-сот систем с жидкостным и кристаллическим разделением фаз. Эти два типа фазового разделения отличаются не только природой образующихся фаз (в первом случае обе фазы жидкие, во втором — одна из них кристаллическая), но и принципиально различными фазовыми диаграммами.

При жидкостном расслаивании пограничная кривая, отделяющая однофазную область от двухфазной, имеет вид параболы, ветви которой при понижении температуры никогда не пересекают осей ординат, а идут параллельно им (рис. 1.1а). Любая пересекающая эту кривую горизонтальная линия соединяет точки, отвечающие составам сосуществующих фаз. Эти линии называются нодами, а сама кривая — бинодалью. При повышении температуры составы фаз сближаются, ноды укорачиваются и вырождаются в точку, называемую верхней критической температурой растворения (ВКТР). Часто эти температуры называют критическими температурами смешения (КТС). Это менее точное определение, так как не всякое смешение приводит к растворению. Бинодаль может иметь вид и выпуклой книзу кривой (рис. 1.1б). В этом случае расслаивание однофазной системы происходит при нагревании, т. е. наблюдается нижняя критическая температура растворения (НКТР). Известны системы, имеющие обе КТР (рис. 1.1в, г).

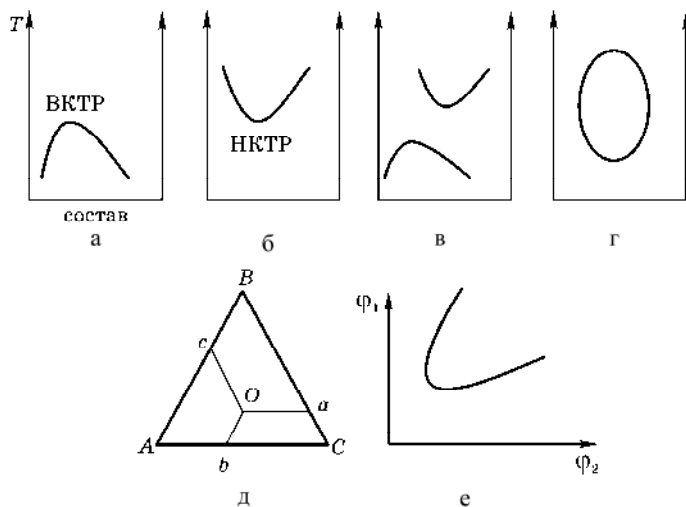


Рис. 1.1

Диаграммы состояния систем «жидкость — жидкость» (пояснения в тексте)

Диаграмму состояния трехкомпонентной системы при постоянной температуре изображают с помощью равностороннего треугольника, вершины которого соответствуют 100%-му содержанию компонентов A , B и C (рис. 1.1*д*). Точки a , b , c , лежащие на сторонах треугольника, отвечают составам двойных смесей $A-B$, $B-C$, $A-C$. Состав системы обозначается точкой O . При этом отрезки Oa , Ob и Oc , параллельные сторонам треугольника, соответствуют долям компонентов A , B , C при расслаивании. Совокупность таких точек при температурах фазового разделения (T_f) является бинодалью.

Другой способ выражения фазового равновесия трехкомпонентных систем заключается в построении зависимости концентрации компонента 1 (ϕ_1) от концентрации компонента 2 (ϕ_2) в сосуществующих фазах. В критической точке концентрации компонентов совпадают (рис. 1.1*е*).

При кристаллическом разделении пограничная кривая имеет иной вид (рис. 1.2). Это совокупность точек, отвечающих температурам и концентрациям, при которых из растворов выделяются кристаллы одного из компонентов. Такие кривые, называемые кривыми ликвидуса, принципиально отличаются от бинодалей двумя признаками: кривые ликвидуса пересекают оси ординат в точках, отвечающих температурам плавления чистых компонентов; горизонтальные линии (ноды) соединяют точки, отвечающие сосуществующим фазам, однако в данном случае при повышении температуры изменяется состав только одной фазы.

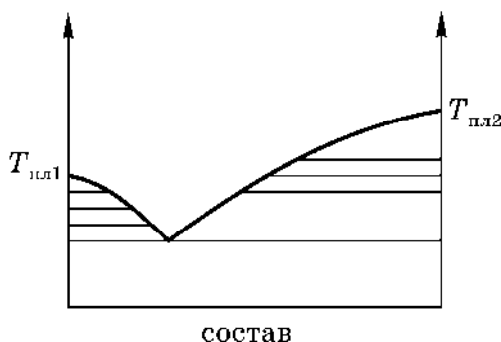


Рис. 1.2

Диаграмма состояния системы «металл I — металл II»

Исследование критических явлений показывает особенность, исключительность критической точки, отличие ее от любых точек бинодали, которые называются температурами фазового разделения. Так, при критической температуре межфазная поверхностная энергия становится равной нулю, на что впервые обратил внимание Менделеев. В критической точке наблюдается максимальное значение асимметрии релеевского рассеяния света (критическая опалесценция) [7], аномальные значения диэлектрических [8, 9], вязкостных [10, 11] и прочих свойств растворов [12–15].

Критическая точка системы «жидкость — жидкость» характеризуется следующими термодинамическими соотношениями:

$$\begin{aligned} [\partial\mu_i/\partial x_i]_{P,T} &= [\partial^2\mu_i/\partial x_i^2]_{P,T} = 0, \\ [\partial^3\mu_i/\partial x_i^3]_{P,T} &> 0, \end{aligned}$$

т. е. первые и вторые производные химического потенциала (μ_i) каждого компонента по составу (x_i) равны нулю, а третья производная — положительна. Это означает, что кривая зависимости μ_i – x_i в критической точке претерпевает изгиб.

Согласно Пригожину и Дефею [15],

- для ВКТР

$$(\partial^2 h / \partial x_2^2)_{T_c} < 0 \quad \text{и} \quad (\partial^2 s / \partial x_2^2)_{T_c} < 0; \quad (1.1)$$

- для НКТР

$$(\partial^2 h / \partial x_2^2)_{T_c} > 0 \quad \text{и} \quad (\partial^2 s / \partial x_2^2)_{T_c} > 0,$$

где h и s — средние энтальпия и энтропия образования системы.

Из уравнения (1.1) следует [15]:

- для ВКТР

$$h^E > 0, s^E > 0; \quad (1.2)$$

- для НКТР

$$h^E < 0, s^E < 0,$$

где h^E и s^E — избыточные значения энтальпии и энтропии системы, характеризующие отклонения этих параметров от идеальных значений.

Неравенства (1.1) и (1.2) являются термодинамическими критериями ВКТР и НКТР. Системы с ВКТР характеризуются эндотермическим смешением и энтропией смешения, большей идеального значения. Системы с НКТР характеризуются экзотермическим смешением и энтропией смешения, меньшей идеального значения.

Исключительность критической точки некоторыми авторами была подвергнута сомнению, и вместо единственной критической точки предполагали существование критической области. Такое предположение было сделано Авенариусом [16], который затем от него отказался. Впоследствии Майером [17–19] была развита теория критической области, подвергнутая резкой критике многими известными термодинамиками. Так, Кричевским и Розеном [20], Гейликманом [21], Дубровским [22] было показано наличие математических ошибок и произвольных предположений в теории Майера. Работами Голика с сотр. [23, 24] показана ошибочность экспериментальных результатов Мааса [25], послуживших основой теории критической области. Поэтому представления о существовании критической области в настоящее время полностью отвергнуты. Уравнением бинодали является равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах:

$$\mu_i(I) = \mu_i(II), \quad \Delta\mu_i(I) = \Delta\mu_i(II).$$

Внутри бинодали находится спинодаль — геометрическое место точек, отвечающих условию равенства нулю второй производной энергии смешения Гиббса по составу. Уравнением спинодали является соотношение:

$$(\partial^2 \Delta G / \partial x_i^2)_{P,T} = 0 \quad (\partial^2 \Delta G / \partial \omega_i^2)_{P,T} = 0,$$

где x_i — мольная (ω_i — массовая) доля i -го компонента.

Спинодаль имеет одну общую точку с бинодалью — критическую точку. Бинодаль отделяет область устойчивых растворов от метастабильной области. Спинодаль отделяет метастабильную область от полностью неустойчивой (лабильной) области и является границей абсолютной неустойчивости системы. Ее единственным выходом в устойчивую область является КТР.

Наличие метастабильной и лабильной областей предопределяет возможность двух механизмов распада однофазной системы: нуклеофильного, или зародышевого (между бинодалью и спинодалью), и спинодального (внутри спинодали). При зародышеобразовании распад метастабильной системы происходит в результате образования флуктуаций концентраций, состав которых близок к составам сосуществующих в равновесии фаз, а размер превышает критический. Критический размер зародышей уменьшается с увеличением степени углубления в метастабильную область. На последующих стадиях зародыши растут за счет диффузии компонентов из матричного неравновесного раствора. Зародыши с размерами меньше критического значения рассасываются. На любой стадии распада система двухфазна с четкой поверхностью раздела.

При спинодальном распаде возникновение новых фаз протекает за счет любых флуктуаций, не обязательно достигающих критического размера. В этом случае растет не линейный размер флуктуаций, а их амплитуда, т. е. величина отклонения концентрации от исходного значения. Распад заканчивается, как и в случае нуклеации, образованием двух равновесных фаз. Однако при быстром охлаждении системы можно сохранить неравновесную гетерогенную структуру, непрерывную по всему объему системы. Изучению механизма фазового распада посвящены работы [26–45].

Аморфное и кристаллическое разделение фаз реализуется при различных термодинамических условиях. В растворах аморфных полимеров расслаивание наблюдается при отрицательных значениях вторых вириальных коэффициентов ($A_2 < 0$), т. е. распад системы обусловлен плохим взаимодействием полимера с растворителем. В растворах кристаллизующихся полимеров фазовое разделение реализуется при $A_2 \geq 0$. При приближении к кривой ликвидуса величина A_2 уменьшается вследствие ухудшения сродства полимера к растворителю, но остается положительной величиной вплоть до распада системы.

1.1. Виды фазовых диаграмм систем «полимер — растворитель»

На рисунках 1.3–1.9 приведены экспериментальные пограничные кривые некоторых систем «полимер — растворитель» с жидкостным и кристаллическим разделением фаз. Для растворов полимеров бинодали всегда резко асимметричны и критические концентрации малы, что обусловлено большим различием в размерах молекул смешиваемых компонентов.

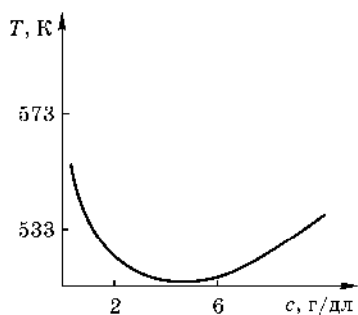


Рис. 1.3

Диаграмма состояния системы
«полистирол ($M_w = 3.3 \cdot 10^6$) — бензол»
[46]

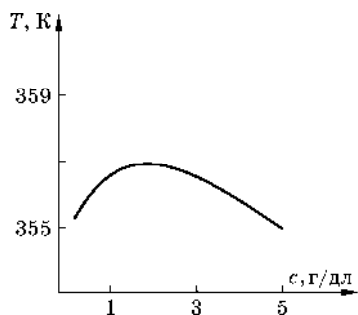


Рис. 1.4

Диаграмма состояния системы «ПММА
($M_n = 9.9 \cdot 10^4$) — бутанол» [47]

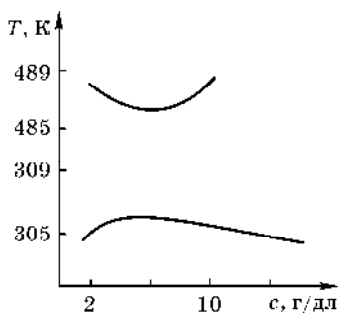


Рис. 1.5

Диаграмма состояния системы «полистирол
($M_w = 3.3 \cdot 10^6$) — циклогексан» [48]

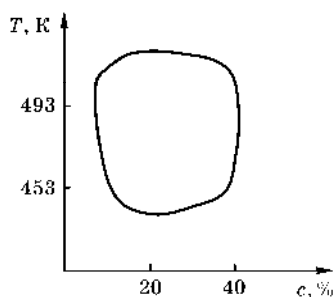


Рис. 1.6

Диаграмма состояния системы
«полиэтилен — вода» [49]

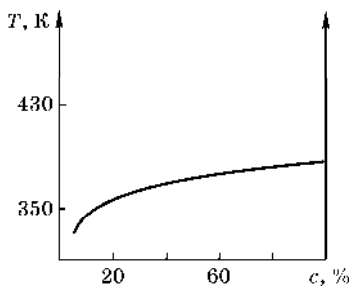


Рис. 1.7

Диаграмма состояния системы «ПЭ
($M_n = 2.3 \cdot 10^5$) — п-ксилол» [50]

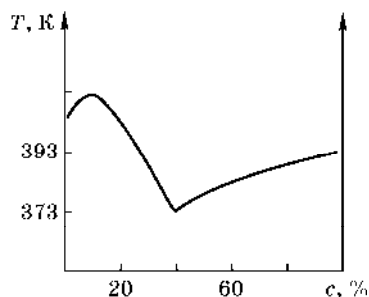


Рис. 1.8

Диаграмма состояния системы «ПЭ —
амилацетат» [51]

Для растворов кристаллизующихся полимеров определяют обычно только правую ветвь кривой ликвидуса (рис. 1.9), однако при исследовании кристаллизации полимера относительно небольшой молекулярной массы ($M \sim 10^3 - 10^4$) из его растворов в растворителе, обладающем высокой температурой плавления, получают обе ветви пограничной кривой [53, 54].

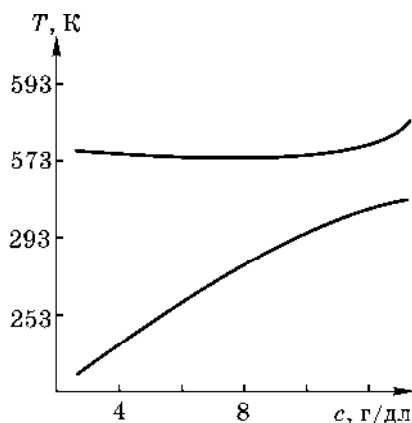


Рис. 1.9

Диаграмма состояния системы «изотактический ПС ($M_w = 4.0 \cdot 10^5$) — толуол» [52]

Пограничная кривая является бинодалью только для строго бинарных систем. Растворы же нефракционированных полимеров являются многокомпонентными системами. Влияние полимолекулярности на фазовое равновесие полимерных систем было детально изучено Шульцем и Флори [55] и в работах [14, 56–59]. Стокмайер [59], используя теорию Флори — Хаггинса [60, 61], в 1949 г. теоретически предсказал, что с увеличением полимолекулярности полимера значения критической концентрации должны возрастать. В работах [61–63] было показано, что для полимолекулярных систем на правой ветви пограничной кривой появляется точка перегиба, которая отвечает истинной критической концентрации квазибинарной системы. Следовательно, в этом случае максимальная температура пограничной кривой (для систем с ВКТР) отражает поведение наиболее высокомолекулярной фракции и является температурным порогом осаждения. Критическая точка, характеризующая поведение системы в целом, отвечает более низкой температуре и более высокой концентрации [48, 64]. С увеличением M полимера ВКТР возрастает и НКТР снижается вследствие ухудшения взаимной растворимости компонентов. Зависимость КТР от M определяется уравнением [65]

$$\frac{1}{KTP} = \frac{1}{\theta} + \frac{K}{M^{1/2}},$$

где θ -температура — критическая температура растворения полимера, бесконечно большой M , K — постоянная величина для данной системы «полимер — растворитель».

При θ -температуре (в θ -условиях) второй вириальный коэффициент $A_2 = 0$, параметр Флори — Хаггинса $\chi = 1/2$, изменение химического потенциала растворителя при образовании раствора $\Delta\mu_i = 0$.

Для растворов высокомолекулярных соединений, в отличие от смесей низкомолекулярных жидкостей, необходимо учитывать при анализе фазового поведения систем возможность перехода макромолекулярный клубок — глобула: явления коллапса полимерных цепей в растворах вследствие ухудшения ка-

чества растворителя. Впервые на возможность резкого уменьшения размеров макромолекул полимера в разбавленном растворе при температурах ниже θ -температуры указано в работе [66]. Позднее этой проблеме были посвящены как теоретические [67–77], так и экспериментальные [78–88] работы. На рисунке 1.10 приведена диаграмма состояния системы «высокомолекулярный полистирол — циклогексан» [88], определенная методами точек помутнения, светорассеяния, калориметрии по соотношению объемов и составов сосуществующих фаз.

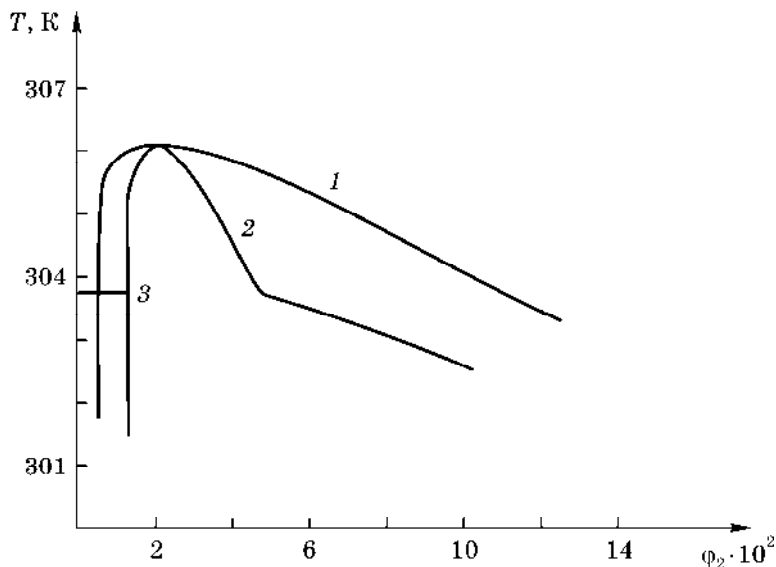


Рис. 1.10

Фазовая диаграмма системы «ПС ($M_w = 3.3 \cdot 10^6$) — циклогексан»:

1 — бинодаль, определенная методом точек помутнения и по соотношению объемов и концентраций сосуществующих фаз; 2 — спинодаль, определенная методом светорассеяния; 3 — пограничная кривая, определенная калориметрическим методом [88].

Коллапс полимерной цепи, происходящий при одной и той же температуре независимо от концентрации раствора, наблюдается в данной системе при 303.86 К в диапазоне концентраций $0 < \phi_2 < 5.5 \times 10^{-3}$. При этой же температуре наблюдается точка перегиба на спинодали в области умеренно концентрированных растворов. Таким образом, переход «клубок — глобула» реализуется как в устойчивой, так и в метастабильной области. Это обусловлено их термодинамической неразличимостью: для обеих областей величина второй производной энергии смешения по составу положительна.

Поскольку коллапс цепей невозможен для макромолекул с относительно небольшой M (10^3 – 10^4) и бесконечно большой M , то фазовые диаграммы таких систем отличаются (рис. 1.11а). Для растворов полимера с $M \sim 10^3$ – 10^4 (рис. 1.11а) нода соединяет точки, отвечающие составам сосуществующих фаз, для растворов полимера с $M \geq 10^6$ – 10^7 нода выше температуры коллапса цепей соединяет точки, которым соответствуют разбавленный раствор макромолекул в конформации клубка и концентрированный раствор. При температуре ниже темпера-

туры коллапса цепей нода соединяет точки, которым соответствуют разбавленный раствор глобул и концентрированный раствор полимера (рис. 1.11б). Для растворов полимера бесконечно большой M критическая концентрация стремится к нулю (рис. 1.11в) и нода соединяет точки, которым соответствуют чистый растворитель и концентрированный раствор полимера.

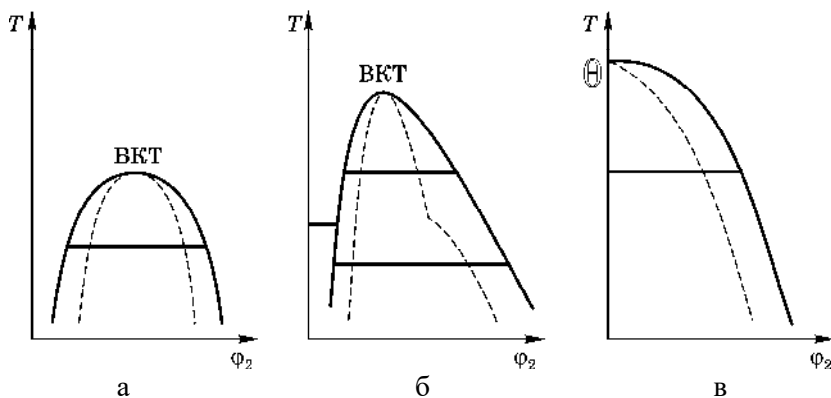


Рис. 1.11

Фазовые диаграммы систем «полимер — растворитель»:

$a — M = 10^3 — a — M = 10^4$; $б — M = 10^6-10^7$; $в — M \rightarrow \infty$ (пояснения в тексте).

В 1956 г. Флори [89] предложил теоретическую диаграмму для системы «жесткоцепный полимер — растворитель» в координатах χ – ϕ_2 (χ — параметр взаимодействия «полимер — растворитель», ϕ_2 — объемная доля полимера) (рис. 1.12). Согласно этой диаграмме, начиная с некоторой концентрации, растворы полимера представляют собой жидкокристаллическую (мезоморфную) фазу. Такие фазы обнаружены для систем: «поли- γ -бензил-L-глутамат (ПБГ) — диметилформамид/метанол» [90], «поли- n -бензамид — диметилацетамид — LiCl» [91], «ПБГ — диоксан» [92]. Диаграммы состояния растворов полимеров с жидкокристаллическим разделением фаз приведены в монографиях [93, 94].

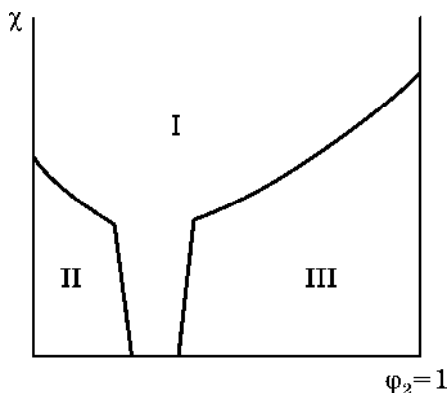


Рис. 1.12

Теоретическая диаграмма состояния системы жесткоцепной «полимер — растворитель»:

I — область распада на изотропную и анизотропную фазы; II — изотропный раствор; III — анизотропный раствор [89].

Авторами работ [95, 96] обнаружен новый вид пограничных кривых для растворов кристаллизующихся полимеров. Особенностью этих кривых является наличие горизонтального участка, свидетельствующего о независимости T_{ϕ} от концентрации раствора (рис. 1.13). Это характерно для систем «кристаллизующийся полимер — растворитель», в которых для тех же по природе полимеров, но аморфных, реализуется аморфное (жидкостное) расслаивание с критической концентрацией в области составов 2–5 г/дл.

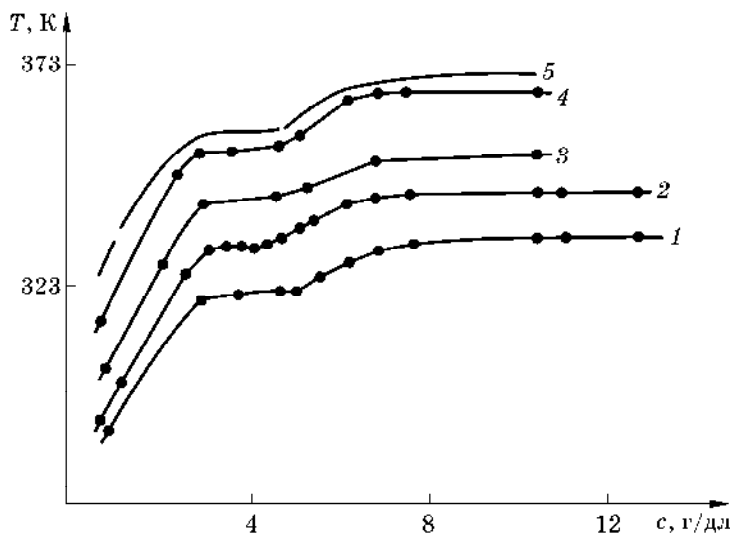


Рис. 1.13

Кривые фазового равновесия для системы «изотактический ПС ($M = 3.0 \cdot 10^5$) — циклогексан». Скорость охлаждения растворов 96 (1), 57 (2), 5 К/ч (3). Кривая 4 отвечает бесконечно медленному охлаждению

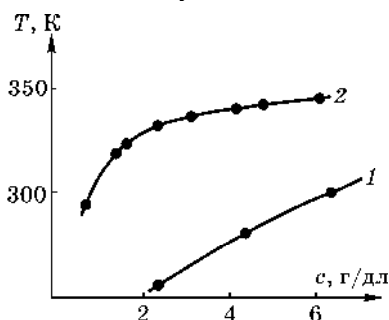


Рис. 1.14

Пограничные кривые для системы «изотактический ПС ($M = 3.0 \cdot 10^5$) — толуол». Скорость охлаждения 1 К/ч (1) и 58 К/ч (2)

Именно в этом диапазоне концентраций наблюдается наименьшее термодинамическое взаимодействие между полимером и растворителем. Для растворов кристаллизующихся полимеров выполняется соотношение [97]

$$\frac{1}{T_{\text{пл}}} - \frac{1}{T_{\text{пл}}^0} = \frac{RV_{\text{зв}}}{V_1 \Delta H_{\text{зв}}} [(1 - \phi_2) - \chi(1 - \phi_2)^2],$$

где $T_{\text{пл}}^0$ и $T_{\text{пл}}$ — температуры плавления индивидуального полимера и полимера в контакте с растворителем соответственно; R — газовая постоянная; $V_{\text{зв}}$ и V_1 — молярные объемы звена цепи полимера и растворителя; $\Delta H_{\text{зв}}$ — теплота плавления в расчете на звено макромолекулы; χ — параметр Флори — Хаггинса; ϕ_2 — объемная доля полимера.

Из этого уравнения следует, что чем лучше качество растворителя (меньше χ), тем сильнее понижается температура плавления полимера. Для систем, в которых возможно жидкостное расслаивание, резкое ухудшение термодинамического сродства полимера к растворителю наблюдается в области умеренно концентрированных растворов. Следовательно, в этой области составов $T_{\text{ф}}$ при кристаллическом разделении фаз должна изменяться незначительно. Для растворов этих же полимеров в хороших растворителях, в которых не реализуется аморфное разделение фаз, пограничная кривая является типичной кривой ликвидуса (рис. 1.14).

Необычный вид пограничных кривых, проявляющийся в неизменности $T_{\text{ф}}$ в широком диапазоне составов (до 50% полимера), возможен для растворов стереорегулярных полимеров, способных к образованию макромолекулярных стереокомплексов (рис. 1.15, 1.16) [98]. Стереоккомплексы играют роль физических узлов образующейся пространственной сетки. При понижении температуры число таких узлов возрастает, что приводит к фазовому разделению растворов с последующим гелеобразованием.

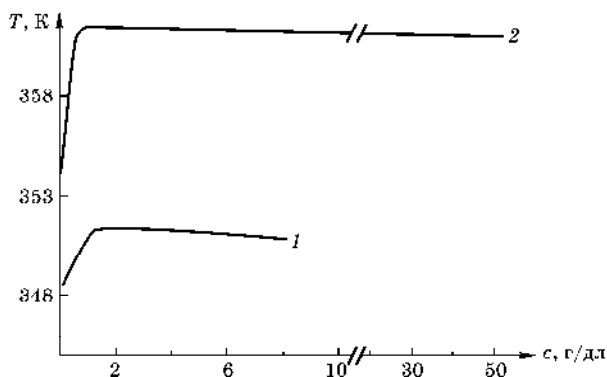


Рис. 1.15
Пограничные кривые для системы «ПММА — бутанол» (1), «ПММА — гексанол» (2)

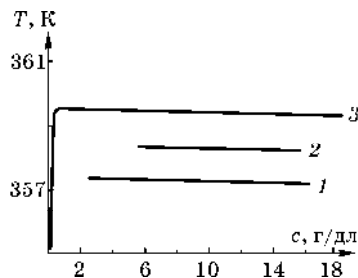


Рис. 1.16
Пограничные кривые для «ПММА — гексанол», определенные при скорости охлаждения 230 (1), 91 (2) и 2 К/час (3)

1.2. Влияние размеров и формы молекул растворителя на фазовые переходы в растворах полимеров

Для растворов полимеров многие теоретические исследования посвящены рассмотрению влияния M полимера, т. е. размера макромолекул на величину критических температур растворения. Так, уравнение Флори связывает величину критической температуры растворения с молекулярной массой полимера M .

Теория предсказывает ухудшение взаимодействия полимера с растворителем с ростом M . Это проявляется в смещении бинодалей, понижении НКТР, повышении ВКТР и в соответствующем изменении θ -температур. Однако экспериментально установлено, что размер и пространственная форма молекул растворителя также оказывают существенное влияние на эти параметры. Например, для растворов ПП ($M = 2.42 \times 10^5$) в алканах обнаружено [99], что при переходе от н-пентана к н-нонану НКТР возрастает от 422 до 571 К, т. е. увеличение составляет ~ 37 К на одну группу CH_2 ; при замене н-пентана на циклопентан и н-гексана на циклогексан НКТР повышается на 73 и 70 К соответственно. Аналогичное явление обнаружено [99] для растворов ПЭ ($M = 1.34 \times 10^5$): при переходе от н-пентана к н-нонану НКТР возрастает от 353 до 531 К, т. е. увеличение составляет ~ 44 К на одну группу CH_2 ; при замене н-пентана на циклопентан и н-гексана на циклогексан НКТР повышается на 119 и 107 К соответственно. Для растворов полибутена-1 ($M = 5.3 \times 10^5$) в алканах показано [100], что при переходе от н-пентана к н-нонану НКТР возрастает от 421 до 564 К, т. е. увеличение составляет ~ 36 К на одну группу CH_2 , для растворов полипентена-1 ($M = 4.65 \times 10^6$) оно равно 41 К. Аналогичное явление обнаружено для растворов ПС в алкилацетатах [101]: при переходе от метилацетата к децилацетату нижняя температура θ_n возрастает от 409 до 643 К. Для растворов ПП в пентане, гексане и гептане $\theta_n = 397, 441$ и 483 К, т. е. увеличение составляет ~ 43 К на одну группу CH_2 . Величины θ_n растворов ПММА в ацетоне, метилэтилкетоне и диэтилкетоне равны 439, 482 и 506 К, т. е. увеличиваются в среднем на 39 К на одну группу CH_2 [102]. Для растворов ПИБ и ПДМС в алканах в ряду пентан — додекан θ_n повышается от 346 до 585 К (ПИБ) и от 453 до 643 К (ПДМС) [103]. Аналогичное явление для растворов ПИБ в алканах описано и в работах [104, 105]. В работе [106] показано, что для растворов ПС ($M = 3.3 \times 10^6$) в бензоле НКТР на 56 К ниже, чем в этилбензоле. Аналогичное соотношение обнаружено и для θ_n этих систем [107].

Изменение размера и формы молекул растворителя влияет на фазовые переходы и при охлаждении, т. е. для систем с ВКТР. Так, в работе [108] для растворов поли-н-бутилметакрилата в алканах показано, что при переходе от н-октана к н-гексадекану верхняя температура θ_v повышается от 342.1 до 393 К, т. е. увеличение составляет ~ 6 К на одну группу CH_2 . Для растворов поли-2-метил-5-винилпиридина в пропилацетате, бутилацетате, амилацетате θ_v повышается от 292.5 до 321.4 К [109]. В работе [110] было обнаружено, что при растворении полиэтилакрилата в спиртах в ряду от н-метанола до н-бутанола θ_v возрастает от 293.7 до 318.1 К, т. е. увеличение алкильного радикала на группу CH_2 повышает θ_v на 8 К. Аналогичное явление обнаружено в работе [111] для растворов ПС в циклогексане ($\theta_v = 307$ К) и этилциклогексане ($\theta_v = 343$ К).

Увеличение размера молекул растворителя может приводить и к уменьшению ВКТР. Так, в работе [112] приводятся значения $\theta_v = 268, 245$ и 217 К для растворов ПДМС в бензоле, толуоле и ксилоле соответственно. Аналогичная зависимость обнаружена и для растворов ПИБ в этих же растворителях [112].

Сведения о фазовых диаграммах растворов полимеров в растворителях — гомологах приводятся и в работах [113, 114]. Обзор экспериментальных данных

показывает, что увеличение размера молекул растворителя вызывает значительное повышение НКТР, а также менее существенное повышение или понижение ВКТР. В цитируемых работах изменяли размер либо макромолекул, либо молекул растворителя.

В работе [115] проведено исследование фазовых переходов систем, в которых закономерно изменялся размер молекул обоих компонентов. Были изучены растворы полипропиленгликолей (ППГ) с $M_w = 1100$ ($M_w/M_n = 1.10$) ППГ-1, 2000 ($M_w/M_n = 1.15$) ППГ-2, 3100 ($M_w/M_n = 1.05$) ППГ-3 и 6900 ($M_w/M_n = 1.05$) ППГ-4 в н-гексане, н-октане, н-декане, н-додекане, н-тетрадекане и н-гексадекане.

На рисунке 1.17 приведены пограничные кривые для растворов ППГ в н-гексане.

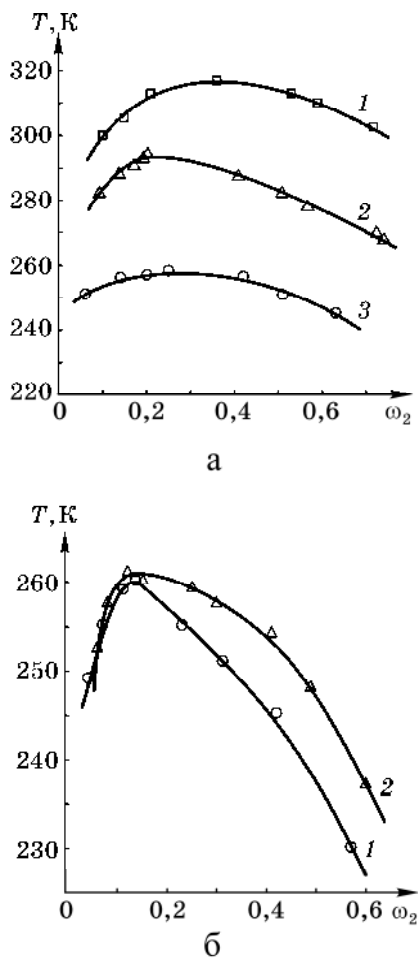


Рис. 1.17

Фазовые диаграммы растворов ППГ в н-гексане:

a — ППГ ($M_w = 500$) [117] (1), ППГ-1 (2) и ППГ-2 (3); b — ППГ-3 (1) и ППГ-4 (2).

Видно, что данные системы расслаиваются при охлаждении, т. е. обладают ВКТР. С увеличением M полимера критическая точка смещается в область мень-

ших концентраций ППГ. Термодинамическими критериями ВКТР являются положительные значения энтальпии и энтропии смешения [116]. Действительно, в работе [117] было экспериментально показано, что ППГ в гексане растворяется с поглощением тепла и увеличением энтропии. При этом энергия когезии между однородными молекулами больше, чем между разнородными молекулами. Это обусловлено способностью макромолекул ППГ образовывать водородные связи друг с другом, что подтверждено методом ИК-спектроскопии [118].

Полученные данные были использованы для расчета параметра парного взаимодействия χ_1 с помощью уравнения [119]

$$\chi_1 = \frac{\frac{\ln(\phi_1''/\phi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\phi_2''/\phi_2')}{r_2}}{2(\phi_2' - \phi_2'')},$$

где ϕ_1' и ϕ_1'' — объемные доли растворителя в сосуществующих фазах; ϕ_2' и ϕ_2'' — объемные доли ППГ в сосуществующих фазах, r_i — степень полимеризации i -го компонента. За величину r_1 принимали число групп CH_2 в молекуле алкана.

Критическое значение $\chi_{\text{крит}}$ рассчитывали по формуле [119]

$$\chi_{\text{крит}} = 0.5(1/r_1^{1/2} + 1/r_2^{1/2})^2.$$

Результаты расчетов приведены на рисунке 1.18.

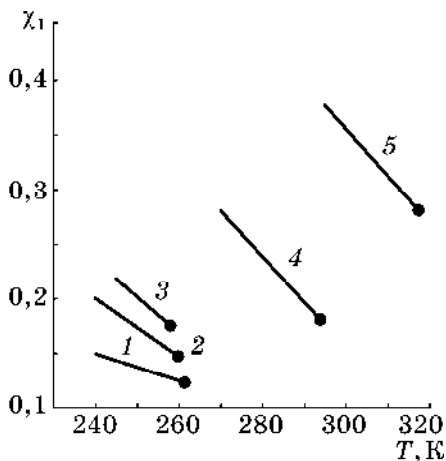


Рис. 1.18

Температурные зависимости χ_1 для систем ППГ-4 (1), ППГ-3 (2), ППГ-2 (3), ППГ-1 (4) и ППГ ($M_w = 500$) (5) с н-гексаном. Темные точки отвечают $\chi_{1\text{крит}}$

Видно, что для всех систем при температурах ниже соответствующих КТР величины $\chi_1 > \chi_{1\text{крит}}$, что согласуется с фазовыми диаграммами систем. При повышении температуры χ_1 уменьшается.

Обращает на себя внимание тот факт, что с увеличением M ППГ $T_{\text{ф}}$ не возрастают, как это обычно наблюдается, а понижаются, и затем остаются практически постоянными. Это обусловлено влиянием на растворимость полимера изменения соотношения полярной и неполярной частей молекулы ППГ с

увеличением его M . С повышением M уменьшение числа полярных концевых групп $-OH$ приводит к улучшению растворимости ППГ в неполярном растворителе н-гексане. Для ППГ с $M_w = 500$ вклад групп OH в свойства полиэфира наибольший. Ассоциация макромолекул ППГ вследствие образования водородных связей приводит к увеличению его эффективной массы и к ухудшению растворимости в н-гексане. Это подтверждается величинами вторых вириальных коэффициентов A_2 (рис. 1.19).

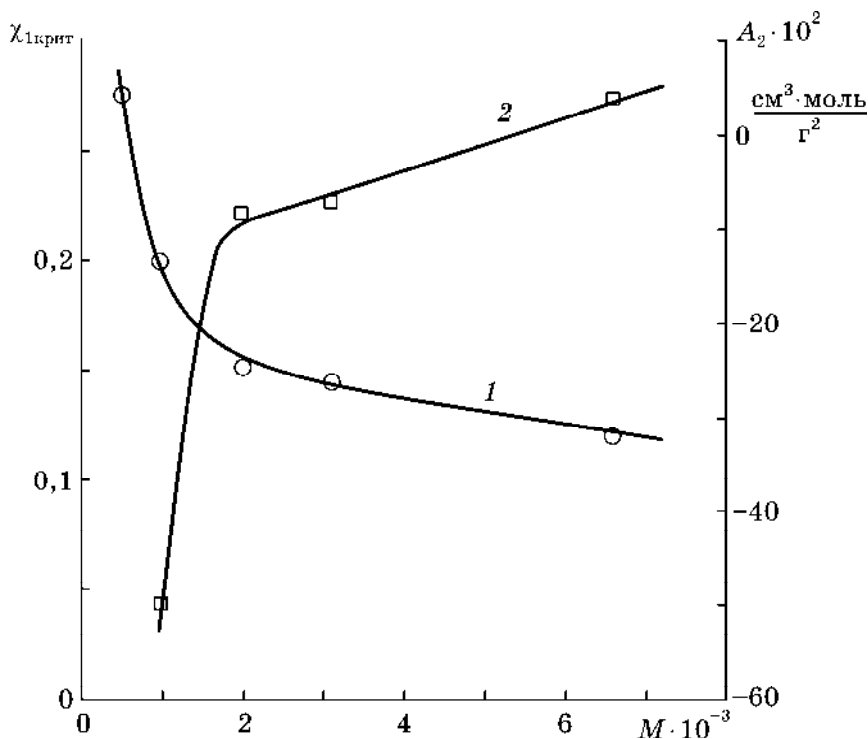


Рис. 1.19

Зависимости $\chi_{1кр}$ (1) и A_2 (2) от молекулярной массы ППГ для систем «ППГ — н-гексан» при 292 К

Видно, что A_2 для системы «ППГ-1 — н-гексан» является отрицательной величиной, т. е. н-гексан плохой растворитель данного образца полиэфира. Этому соответствуют высокие значения T_{ϕ} . С увеличением молекулярной массы ППГ A_2 становится менее отрицательным, т. е. сродство гексана к полимеру возрастает. Это сопровождается понижением T_{ϕ} и величины $\chi_{1крит}$. Обращает на себя внимание большая по порядку величина A_2 для наиболее низкомолекулярного образца. Это обычно наблюдается для растворов олигомеров [120].

На рисунке 1.20 приведены фазовые диаграммы систем «ППГ-2 — алканы».

Видно, что с увеличением размера молекул растворителя пограничные кривые и ВКТР смещаются в область более высоких температур. При этом зависимость ВКТР от числа атомов углерода в молекулах алканов увеличивается линейно. Повышение ВКТР на одну группу CH_2 составляет 6.1 К. С увеличением размера молекул растворителя повышается критическая концентрация систем.

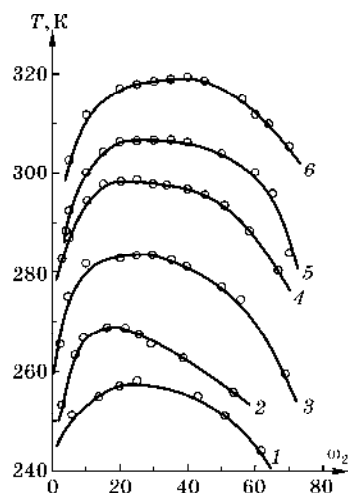


Рис. 1.20

Фазовые диаграммы систем ППГ-2 с гексаном (1), октаном (2), деканом (3), додеканом (4), тетрадеканом (5) и гексадеканом (6)

Рассчитанные значения χ_1 и $\chi_{1\text{крит}}$ приведены на рисунке 1.21. Видно, что с увеличением размеров молекул растворителей величина $\chi_{1\text{крит}}$ уменьшается, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия компонентов. При повышении температуры χ_1 уменьшается, что свидетельствует об улучшении взаимодействия между компонентами и согласуется с фазовыми диаграммами систем. Температуры, отвечающие $\chi_{1\text{крит}}$, хорошо согласуются с экспериментально определенными ВКТР.

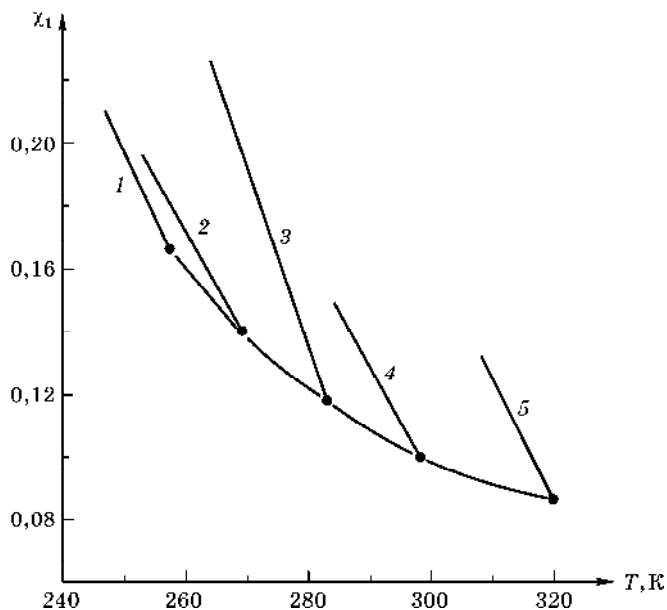


Рис. 1.21

Температурные зависимости χ_1 систем ППГ-2 с гексаном (1), октаном (2), деканом (3), додеканом (4), и гексадеканом (5). Темные точки отвечают $\chi_{1\text{крит}}$

1.3. Классификация фазовых переходов

Растворы полимеров подчиняются правилу фаз Гиббса, которое устанавливает взаимосвязь между числом фаз r , числом компонентов n и числом ее степеней свободы f

$$f = n - r + 2.$$

Под степенями свободы понимают независимые термодинамические переменные (давление, температуру, концентрацию), которые можно изменять произвольно, не вызывая исчезновения существующих или появления новых фаз в системе. В конденсированных системах, в которых компоненты находятся в жидком или твердом состоянии, изменение давления незначительно сказывается на ее свойствах. Поэтому давление можно считать постоянным и правило фаз принимает вид

$$f = n - r + 1.$$

Таким образом, согласно правилу фаз, которое иногда называют «библией фазовых равновесий», двухкомпонентная однофазная система имеет две степени свободы, т. е. ее состояние должно описываться только температурой и концентрацией одного из компонентов. В критической точке, являющейся предельным случаем сосуществования трех фаз, число степеней свободы равно нулю. Следовательно, любое изменение температуры или состава приводит к изменению числа фаз.

Переходы вещества из одного фазового состояния в другое называются *фазовыми переходами*, или *фазовыми превращениями*. Если при этом число фаз увеличивается, то говорят о *фазовом разделении* системы. В момент перехода в равновесии существуют обе фазы и молярные энергии Гиббса в обеих фазах равны $G(I) = G(II)$. Поэтому при фазовом переходе энергия Гиббса изменяется непрерывно, в то время как другие термодинамические параметры могут изменяться непрерывно или скачкообразно. Различают фазовые переходы первого и второго рода.

Фазовые переходы первого рода, согласно Эренфесту, характеризуются скачкообразным изменением первых производных энергии Гиббса по температуре и давлению, т. е. $[\partial G / \partial T]_P = -S$ и $[\partial G / \partial P]_T = V$. Следовательно, энтропия и объем вещества при фазовом переходе первого рода изменяется скачком от значений $S(I)$ и $V(I)$ одной фазы до значения $S(II)$ и $V(II)$ другой фазы. Поскольку $\Delta G = 0$, то для фазового перехода справедливо равенство $T\Delta S = \Delta H$. Отсюда следует, что энтальпия при фазовых переходах первого рода изменяется скачкообразно от $H(I)$ до $H(II)$, т. е. должна существовать теплота перехода ΔH . Так как $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, то, очевидно, скачком изменяется и внутренняя энергия [121]. Таким образом, фазовыми переходами первого рода называются переходы, сопровождающиеся скачкообразным изменением внутренней энергии, объема и энтропии и обладающие теплотой перехода. К фазовым переходам относятся процессы кристаллизации, плавления, испарения, конденсации.

Фазовыми переходами второго рода называются переходы, для которых не только энергия Гиббса, но и внутренняя энергия, энтальпия, объем и энтропия изменяются непрерывно. Следовательно, отсутствует теплота перехода и первые производные энергии Гиббса по давлению и температуре не испытывают скачков, но вторые производные изменяются скачкообразно:

$$[\partial^2 G / \partial P^2]_T = [\partial V / \partial P]_T, [\partial^2 G / \partial T^2]_P = C_P / T, [\partial^2 G / \partial P \partial T] = [\partial V / \partial T]_P.$$

При этом $\beta = [\partial V / \partial P] / V_0$ — коэффициент изотермической сжимаемости, $\alpha = [\partial V / \partial T] / V_0$ — коэффициент термического расширения. Следовательно, фазовые переходы второго рода сопровождаются скачкообразным изменением теплоемкости, коэффициентов сжимаемости и термического расширения. Примерами таких переходов являются: переход жидкого гелия I в жидкий гелий II, переход железа в точке Кюри в парамагнитное состояние.

Таким образом, фазовое состояние конденсированных систем в состоянии покоя описывается температурой и концентрацией компонентов. Однако этих параметров недостаточно для описания фазовых переходов в системах, подвергаемых внешним воздействиям (деформациям растяжения, сдвига, воздействию внешнего давления, магнитного и электрического поля). Как будет ясно из последующих глав, внешние поля существенно влияют на структуру и фазовые переходы в полимерных системах. При этом механическое напряжение, напряженность магнитного или электрического поля, внешнее давление оказываются независимыми термодинамическими параметрами, способными привести к изменению числа фаз в системе при постоянной температуре и концентрации полимера.

ГЛАВА 2. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ²

2.1. Динамическое структурообразование в растворах полимеров

В растворах полимеров задолго до достижения температур фазового разделения (T_{Φ}) при приближении к ним наблюдается изменение оптических, вязкостных, термодинамических и прочих свойств [1–15]. Это свидетельствует о непрерывной перестройке структуры растворов: резко увеличиваются флуктуации концентрации, растут размеры рассеивающих свет частиц, которые являются зародышами новой фазы.

Помимо температуры, концентрации и химического строения компонентов большое влияние на структуру растворов полимеров оказывает внешнее механическое поле, при наложении которого может происходить разворачивание макромолекул, их ориентация, приводящая к появлению надмолекулярных структур, а также разрушение имеющихся структурных образований.

Течение может быть вызвано как растягивающим, так и сдвиговым полем. В сдвиговом поле происходит вращение макромолекул, и прежде чем достигается большая степень растяжения макромолекул, направление деформации меняется на обратное. В условиях одноосного растяжения компонента вращательного движения отсутствует и растяжение молекулы определяется произведением $\varepsilon \times \theta$, где ε — скорость развития деформации, θ — максимальное время релаксации молекулы при возврате ее к конформации клубка. Поскольку θ пропорционально M , то при высоких M можно достичь значительных растяжений макромолекул даже при очень малых концентрациях ($c \cong 10^{-2}$ г/дл) полимера [16]. При этом небольшая доля молекул, M которых в 15 раз больше средней M , деформируется в 100 раз больше [17]. Вследствие этого при умеренно растягивающих напряжениях в потоке большая часть коротких молекул просто перемещается, а присутствующие в небольшом количестве длинные молекулы почти полностью вытягиваются и становятся способными образовывать зародыши новой фазы.

Теоретически переход «клубок — растянутая цепь» рассмотрен в работах [18–30]. С позиций неравновесной термодинамики [19] показано, что в продольном гидродинамическом поле (при одноосном растяжении) происходит практически полное разворачивание макромолекул, что сопровождается увеличением диссипации энергии текущим раствором. Теория [19] показывает, что в случае непротекаемых макромолекулярных клубков переход цепей в развернутое состояние при изменении градиента скорости происходит как фазовый переход 1-го рода и сопровождается резким изменением конформационной эн-

² Под механическим полем понимается поле векторов сил (напряжений), возникающих в системе при ее деформировании.

тропии цепи. При уменьшении M полимера характер перехода меняется: он становится непрерывным. Развернутое состояние цепи в потоке является непрерывным и для его поддержания необходим постоянный подвод энергии. Поэтому переход клубок — развернутая цепь в продольном потоке может быть отнесен к классу фазовых неравновесных переходов. С увеличением концентрации полимера в растворе и уменьшением его M порядок перехода «клубок — развернутая цепь» изменяется: фазовый переход 1-го рода вырождается в фазовый переход 2-го рода [30]. При переходе 1-го рода происходит существенное увеличение времени релаксации макромолекул. При переходе второго рода эта величина изменяется слабо или не изменяется вовсе. Время релаксации цепи в состоянии, близком к равновесному, определяется соотношением

$$\theta = \eta_0 [\eta] M / RT,$$

где η_0 — вязкость растворителя; $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Безразмерный параметр θ характеризует одновременно и полимерный раствор, и воздействующее на него поле, и является тем параметром, по достижении критического значения которого происходит заметное разворачивание макромолекулярных клубков. Этот переход сопровождается резким ростом разности нормальных напряжений.

В работах [20–25] теоретически рассмотрено разворачивание макромолекул в продольном гидродинамическом поле, проанализировано изменение коэффициента трения макромолекулы и конформационной микроструктуры цепи при растяжении. Эти явления влекут за собой изменения окружения макромолекул [31]: оно становится анизотропным. Такая наведенная анизотропия определяется ориентацией макромолекул и экспериментально обнаруживает себя в эффекте двулучепреломления растворов, Вейссенберга, разбухания струи и т. п. [16, 32]. В работе [33] показано, что степень разворачивания макромолекул в сдвиговом поле гораздо меньше, чем в растягивающем. Так, для полного растяжения молекул полиэтилена в сдвиговом поле требуется скорость деформирования примерно в десять раз больше, чем в растягивающем поле.

Для экспериментального изучения разворачивания макромолекул в потоке Келлер с соавторами [33] применили метод двойного лучепреломления в потоке. В этой же работе был предложен способ генерирования однородного осесимметричного продольного потока в зазоре между двумя соосными капиллярами. В работах [34–40] экспериментально изучены критические условия перехода макромолекул в развернутое состояние в зависимости от молекулярной массы полимера, его жесткости, температуры, термодинамического качества и вязкости растворителя. Показано, что при $\varepsilon > \varepsilon_{\text{крит}}$ наблюдается разворачивание клубков. С увеличением концентрации полимера степень разворачивания макромолекул уменьшается. Величина $\varepsilon_{\text{крит}}$ связана с θ соотношением: $\varepsilon_{\text{крит}} = 1/2\theta$.

Выводы теории подтверждаются экспериментальными данными для разбавленных растворов карбоксиметилцеллюлозы, метилцеллюлозы, нитроцеллюлозы и ряда других полимеров [19, 41]. В работах [42, 43] экспериментально подтвержден факт перехода макромолекул ПС в ксилольных растворах из клубкообразного состояния в сильно вытянутое в сдвиговом поле. Переход,

фиксируемый по появлению резкого двулучепреломления, наблюдали при скорости сдвига (γ) больше некоторого критического значения ($\gamma_{кр}$). Для системы «полистирол — толуол» в работе [44] получено соотношение: $\gamma_{кр} \sim N$, где N — степень полимеризации, а $n = 1.47 \pm 0.08$. Явление разворачивания цепей наблюдается и в расплавах полимеров. В работе [45] обнаружено, что при сдвиговых деформациях среднее растяжение молекул полиэтилена в расплаве может достигать 50%. Разворачивание и ориентация макромолекул, приводящие к их ассоциации, обнаружены для растворов полиэтиленоксида и полиакриламида [46], полиакриловой кислоты [47], полиоктилметакрилата [48].

Для растворов полистирола обнаружен рост флуктуаций концентраций при течении [49–51]. Образование надмолекулярных частиц в результате роста флуктуаций концентраций при течении рассмотрено в работах [52, 53], где показано, что в зависимости от величины γ резкое возрастание флуктуаций концентраций может приводить к фазовому разделению системы. В растворах смесей полимеров размер флуктуаций концентраций изменяется экстремально с увеличением скорости сдвига и принимает наибольшее значение при средних γ . Так же зависят от γ процессы образования мицеллярных структур в водных растворах ПАВ [54, 55]. Для систем «поливиниловый спирт — вода» [11, 56–58], «полиэтиленоксид — вода» [11, 59, 60], «полиэтилен — ксилол» [61–63], «полиэтилен — октадекан» [64] обнаружено, что при механическом воздействии (перемешивании, течении) в растворах идут процессы структурообразования, заканчивающиеся фазовым разделением. Аналогичные эффекты наблюдали для систем: «полиакриламид — вода» [65–67], «полистирол — диоктилфталат» [68], «полиметилметакрилат — хлорированный дифенил» [69], «ПС — декалин» [70], «ПС — циклогексан» [71]. Обнаружено, что наиболее интенсивно динамическое структурообразование проявляется в области умеренно концентрированных растворов [72]. В таблице 2.1 приведены данные о влиянии механического поля на свойства ряда полимерных систем.

Таблица 2.1

Влияние механического поля на свойства растворов полимеров

Система	Скорость деформирования, с ⁻¹	Вид деформации	Результат воздействия	Литература
Полиметакриловая кислота — вода	10	сдвиг	Необратимое структурообразование	73
ПАА — вода	1000	сдвиг	Образование гелеподобных частиц	74
ПММА — ароматический хлор	20	сдвиг	Необратимое структурообразование	75
ПВС — вода	20	сдвиг	Образование агрегатов молекул	76
ПВС — вода		растягивающее поле	Ориентационное отверждение	77
ПС — диоктилфталат	20	сдвиг	Образование гелеподобных частиц	74

Система	Скорость деформирования, с ⁻¹	Вид деформации	Результат воздействия	Литература
ПС — арохлор	150	сдвиг	Обратимое структурообразование	78
ПС — циклогексанон	400	сдвиг	Обратимое структурообразование	79
ПС — диоктилфталат	100	сдвиг	Обратимое структурообразование	80
ПС — декалин	100	сдвиг	Обратимое структурообразование	80
ПС — трет-бутилацетат		сдвиг	Обратимое структурообразование	81
ПС — диоктифталат		сдвиг	Обратимое структурообразование	82, 83
ПЭ — ксилол	100	сдвиг	Кристаллизация	63, 84
ПВС — вода	200	сдвиг	Необратимое структурообразование	85, 86
ПВС — вода		перемешивание	Структурообразование	58, 87
Вирус табачной мозаики — вода	14400	сдвиг	Необратимое структурообразование	88
Альбумин — вода	290	сдвиг	Обратимое структурообразование	88
Полиэфиры, эпоксидные смолы в толуоле и этилбензоле		сдвиг	Резкое изменение вязкости	89
ПЭ — ксилол	150 об/мин	сдвиг	Необратимое разделение	90
ПЭ — ксилол	2000	растягивающее течение	Кристаллизация	91
ПЭ — дифениловый эфир	2000	растягивающее течение	Кристаллизация	91
ПЭ — октадекан		сдвиг	Кристаллизация	64
ПЭО — арохлор	100	сдвиг	Необратимое структурообразование	92
ПЭО — вода	1000–10000	сдвиг	Необратимое структурообразование	59
ПЭО — вода		турбулентное течение	Структурообразование	93, 94
Поликапроамид — капролактам		сдвиг	Кристаллизация	95
ПАА — вода		перемешивание	Необратимое структурообразование	65

Таким образом, при исследовании структуры растворов полимеров было показано: 1) в гидродинамическом поле происходит разворачивание макромолекул, а также их ориентация и ассоциация, приводящие к фазовому разделению; 2) в зависимости от скорости сдвига и концентрации полимера влияние механического поля на структуру растворов носит экстремальный характер; 3) с увеличением молекулярной массы и концентрации полимера структурообразование начинается при меньших скоростях сдвига; 4) выделенная из раствора фаза иногда является твердой с новой морфологией, которая полностью устойчива к повторному растворению.

Структурообразование имеет место при различной геометрии рабочих узлов реометров: конус — плоскость, коаксиальные цилиндры, капилляр. При этом влияние деформирования на растворимость не зависит от вида деформации. Так, Метцнер и Висбрун с сотр. [82] получили одинаковые результаты в изменении T_f растворов как при ламинарном пуазейлевом течении через капилляр, так и при торсионном течении в зазоре между конусом и пластиной. Это общее явление для растворов полярных и неполярных полимеров высокой M в широком диапазоне концентраций при любых температурах и в любых растворителях.

2.2. Фазовые переходы в расплавах и растворах кристаллических полимеров, вызванные механическим полем

2.2.1. Фазовые и структурные переходы в деформируемых расплавах

Наиболее полно влияние механического поля на процесс кристаллизации изучен для расплавов полимеров [96–110]. Влияние деформирования на термодинамические свойства полимерных систем было обнаружено в 1805 г. Гау [100]. Позже этой проблемой занимались Катц [101], Флори [102], Кригбаум и Роу [103], Виноградов и Малкин [104], Хаас и Максвелл [105], Портер [106], Прайс [107], Баранов [108], Хофман [109], Линденмайер [110]. Это явление детально рассмотрено в монографии [111] и работах [112–114].

Кристаллизацию полимеров из растворов и расплавов, вызванную механическим воздействием, наблюдали в работах [111–138]. Так, методами двулучепреломления и малоуглового рассеяния света [115] изучена кристаллизация при растяжении цис-1,4-полиизопрена, транс-1,4-полибутадиена, полиэтилентерефталата, поливинилкарбазола и поливинилхлорида. Образование стержневидных кристаллических структур при сдвиге и растяжении обнаружено для расплавов [116, 117] и растворов [118] полиэтилентерефталата в м-крезоле и дифениловом эфире. Была изучена кристаллизация в сдвиговом поле расплавов изотактического полистирола [134], полиэтилена [101, 137], полиэтиленоксида [107, 129, 138].

Для расплавов было установлено, что механическое воздействие (деформации растяжения, сдвига) увеличивает степень ориентации цепей макромолекул. Это приводит к следующим явлениям: 1 — уменьшается индукционный

период кристаллизации, 2 — повышается температура кристаллизации (на десятки градусов), 3 — увеличивается скорость роста зародышей на 2–4 порядка, 4 — возрастает скорость нуклеации на 1–2 порядка, 5 — уменьшается критический размер зародышей новой фазы.

Повышение температуры кристаллизации обнаружено и для растворов полимеров. Авторы [118] показали, что при течении растворов полиэтилентерефталата в дифениловом эфире кристаллизация полимера происходит на 10 К выше, чем при охлаждении в статических условиях. Выделенный полимер состоял из вытянутых кристаллов, которые были термически более стабильны, чем сферолиты, получающиеся при фазовом разделении невозмущенных растворов.

Пеннингсом с сотр. [90, 124, 132] были проведены систематические исследования кристаллизации полиэтилена из текущих растворов. Они обнаружили, что при течении наблюдается повышение температуры кристаллизации полимера на 15–20 К, а скорость кристаллизации возрастает на несколько десятичных порядков. Аналогичные зависимости для растворов полиэтилена наблюдали в работах [119–123, 127]. При этом экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными величинами с использованием теории кристаллизации полимеров из расплавов при деформировании [119, 124]. Ускорение кристаллизации при течении было обнаружено в растворах полипропилена, полиэтиленоксида [119], поли-*n*-фенилентерефталамида [120].

Авторы [139, 140], изучая кристаллизацию поликапроамида в капролактаме, обнаружили, что при увеличении скорости сдвига до 50 с^{-1} наблюдается уменьшение индукционного периода кристаллизации, но, начиная с 130 с^{-1} , течение уже замедляет кристаллизацию, т. е. наблюдается инверсия. Они, а также Фрицше и Прайс [107] полагают, что это связано с разрушением зародышей кристаллизации при высоких скоростях сдвига.

За последние годы в сдвиговом поле изучена кристаллизация и структура ПП, ПЭ, поли- ϵ -капролактона, полибутена-1, поли-*p*-диоксана, полиэтилен-2,6-нафталата, полиэтилентерефталата ПЭТФ. Для ПП методами малоуглового рассеяния света и рентгеновских лучей, оптической микроскопии, поляризационной световой микроскопии, фазово-контрастной электронной микроскопии, силовой атомной микроскопии, ДСК обнаружено [141–146], что сдвиг вызывает анизотропные конформации макромолекул для фракций с большой молекулярной массой. Возникающие флуктуации ориентации приводят к увеличению скорости нуклеации и кристаллизации, а также к образованию вытянутых по направлению деформирования надмолекулярных образований.

В работе [147] методом рентгеноструктурного анализа изучена структура ПП и ПЭВП, подвергнутых деформации сдвига при давлении 1 ГПа на накопальне Бриджмена. Для ПП обнаружено, что сдвиговая деформация при высоких давлениях приводит к образованию в образце трех областей, отличающихся по структуре. Центральная часть образца характеризуется наличием достаточно крупных (до 15 нм) кристаллитов с моноклинной упаковкой цепей и их незначительной ориентацией. Промежуточная область, в которой начинается активная перестройка кристаллитов ПП и существенное уменьшение размеров кри-

сталлических областей. Периферийная область, в которой наблюдается интенсивное уменьшение размеров сферолитов и накопление в них дефектов вплоть до полной потери дальнего порядка, а также ориентация цепей полимера в направлении течения материала. В ПЭВП при сдвиговом деформировании часть характерных для него ромбических кристаллитов переходит в моноклинную модификацию. При этом в образце также наблюдаются три области: 1) центральная, в которой переориентация кристаллитов незначительна; 2) промежуточная, в которой переориентация заметна, 3) периферийная, в которой наблюдается активная ориентация кристаллитов по направлению течения.

Авторы [148] методами поляризационной микроскопии и рассеяния рентгеновских лучей показали, что при малых скоростях сдвига $\dot{\gamma} = 0.5\text{--}5\text{ с}^{-1}$ температура плавления $T_{\text{пл}}$ ПЭ практически не меняется, однако образуется структура типа шиш-кебаб, типичная для деформируемых систем. Влияние течения на морфологию ПЭ было обнаружено и в работе [149].

Увеличение скорости кристаллизации и нуклеации, а также уменьшение индукционного периода и анизотропия сферолитов в условиях деформирования были обнаружены для полиэтиленнафталата [150, 151], полиэтилентерефталата [152], полибутена-1 [153].

Для биodeградируемых полиэфиров поли-*n*-диоксанона и сополимера *n*-диоксанона с гликолидом было показано [154], что сдвиговое деформирование не изменяет скорость роста сферолитов, но значительно увеличивает частоту нуклеации. Эти полимеры переходят в кристаллическое состояние из деформированного расплава в двадцать с лишним раз быстрее, чем в статических условиях.

Ускорение кристаллизации при сдвиговом деформировании наблюдали и для поли- ϵ -капролактона [155, 156]. При этом значительно увеличивается показатель экспоненты уравнения Аврами, что обусловлено ориентацией макромолекул, приводящей к увеличению частоты нуклеации и скорости роста зародышей новой кристаллической фазы.

В работе [157] было обнаружено, что в условиях деформирования температура кристаллизации $T_{\text{кр}}$ ПЭО с небольшой молекулярной массой ($M \sim 10^4$) изменяется в пределах 2 К (по сравнению с $T_{\text{кр}}$ этих образцов в статических условиях), т. е. механическое поле незначительно влияет на процесс кристаллизации этих полимеров. Аналогичные результаты для ПЭГ с $M = 800$ и 2×10^4 приведены в работе [158]. Деформирование ПЭО с $M = 3.5 \times 10^6$ при скорости сдвига 30 с^{-1} также не изменяет температуру кристаллизации, однако в сдвиговом поле с 150 с^{-1} $T_{\text{кр}}$ высокомолекулярного ПЭО возрастает на несколько десятков градусов. О значительном повышении $T_{\text{кр}}$ в сдвиговом поле для ПЭО, ПЭ и других полимеров с $M \sim 10^5\text{--}10^6$ упоминается в работах [159, 96]. Повышение температур кристаллического разделения фаз в полимерных системах [111, 160, 161, 114] авторы работ связывают с протеканием в них ориентационных процессов: разворачиванием макромолекулярных клубков и ориентацией цепей. Это приводит к уменьшению энтропии системы и, следовательно, к повышению температуры плавления, так как $T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/\Delta S_{\text{пл}}$ ($\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ — энтальпия и энтропия плавления). С увеличением молекулярной массы M поли-

мера и скорости сдвига ориентация макромолекул, способствующая кристаллизации, возрастает, что ведет к повышению $T_{пл}$ и $T_{кр}$. Значительный рост $T_{кр}$ высокомолекулярного ПЭО сопровождается существенным повышением его энтальпии плавления с $\Delta H = 140$ кДж/кг (в статических условиях) до 320 кДж/кг (после сдвиговой деформации) [157]. Аналогичное увеличение энтальпии плавления вследствие деформирования обнаружено и для ПЭ [162]. Таким образом, экспериментально было показано, что процессы разворачивания макромолекул при течении и ориентация цепей способствуют образованию зародышей новой фазы и фазовому разделению.

2.2.2. Фазовые и структурные переходы в деформируемых растворах кристаллизующихся полимеров

Первой работой, в которой детально изучено влияние напряжения сдвига на положение пограничной кривой при кристаллическом разделении фаз, является работа Малкина и Куличихина [140]. Они показали, что в механическом поле происходит смещение пограничной кривой в область более высоких температур. Величина смещения зависит от скорости сдвига и обусловлена уменьшением энтропии системы из-за процессов разворачивания макромолекул и их ориентации при течении.

Позже в работах Вшивкова [60, 63, 163, 164] были определены $T_{ф}$ растворов и температуры плавления полиэтилена в статических и динамических условиях (рис. 2.1). Было обнаружено, что наложение механического поля приводит не только к повышению $T_{ф}$ и $T_{пл}$, но и к изменению формы пограничной кривой. Только для разбавленных растворов ($c < 1\%$) не обнаружено изменение $T_{ф}$ в исследованном диапазоне $\dot{\gamma}$. В концентрированных растворах при увеличении скорости сдвига наблюдается повышение $T_{ф}$ на 10–30 К. Для растворов $c = 30\%$ и 40% зависимость $T_{ф}$ – $\dot{\gamma}$ описывается кривой с максимумом, что свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации от скорости деформирования раствора. Аналогичную зависимость наблюдали авторы [140]. Это общее явление, связанное с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: 1) разворачивания макромолекул, их ориентации при течении, 2) разрушения зародышей новой фазы механическим полем при высоких $\dot{\gamma}$. Первый процесс способствует кристаллизации, второй — препятствует фазовому разделению.

Анализируя данные о кристаллизации ПЭ из текущих растворов, авторы [165] полагают, что образованию фибрилл ПЭ предшествует возникновение аморфных гелеподобных фаз, и делают вывод о том, что фазовая диаграмма растворов кристаллизующегося полимера может быть изменена как количественно, так и качественно при течении. Действительно, как следует из рисунка 2.1, сдвиговое поле приводит к качественному изменению пограничной кривой. Появляется максимум, положение которого смещается к меньшим концентрациям полимера при увеличении скорости сдвига.

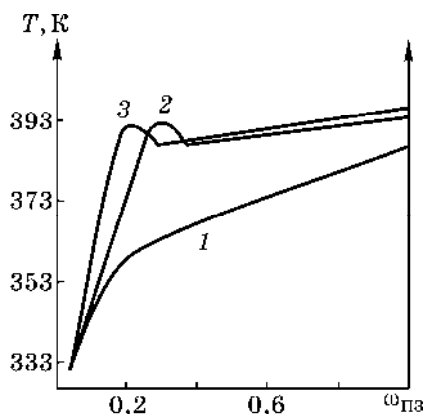


Рис. 2.1

Пограничные кривые для системы «ПЭ — *n*-ксилол»:
 1 — $\gamma = 0$; 2 — 47; 3 — 246 с^{-1}

Такие кривые характерны для систем, в которых одновременно протекает как жидкостное, так и кристаллическое разделение фаз. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что сдвиговое поле приводило к уменьшению степени кристалличности ПЭ, выделившегося из растворов после фазового разделения.

Третьей системой, для которой были построены фазовые диаграммы в статических условиях и в сдвиговом поле, является система «полиэтиленгликоль — смешанный растворитель глицерин/вода» [166, 167]. Авторы [166, 167] показали, что деформирование приводит к ухудшению взаимодействия между полимером и растворителем, что проявляется в уменьшении вторых вириальных коэффициентов и смещении кривых ликвидуса в область более высоких температур.

В работах [168–170] изучены фазовые переходы в деформируемых системах «ПЭ/ПЭГ (1/1 масс. ч.) — *p*-ксилол», «ПЭ — *p*-ксилол» и «ПЭГ — *p*-ксилол». Было обнаружено при сдвиговом деформировании повышение $T_{\text{кр}}$ ПЭ и ПЭГ в ксилольных растворах и ухудшение взаимодействия между компонентами, проявляющееся в увеличении рассчитанного параметра взаимодействия χ . Еще большие значения χ наблюдаются для тройной системы «ПЭ — ПЭГ — *p*-ксилол». Полученные результаты согласуются с данными о несовместимости ПЭ и ПЭГ в расплаве, т. е. о наличии бинаодала в данной системе [168].

Пограничные кривые системы «ПЭГ/ПВА (1/1 масс. ч.) — толуол», определенные в статических условиях и сдвиговом поле, приведены в работе [168]. Авторами показано, что механическое поле приводит к повышению $T_{\text{ф}}$ растворов, обусловленному ориентацией макромолекул по направлению течения, и к увеличению χ , свидетельствующему об ухудшении взаимодействия между компонентами. При $\omega_{\text{ПЭГ}} = 0.13$ значение χ становится больше критического величины $\chi_{\text{крит}} = 0.58$, что свидетельствует о несовместимости компонентов, т. е. о возможности аморфного расслаивания системы.

На рисунке 2.2 приведены результаты исследования фазовых переходов в статических условиях и при сдвиговом деформировании систем «ПЭ/ПВА (1/1 масс. ч.) — п-ксилол», «ПВА — п-ксилол» [168].

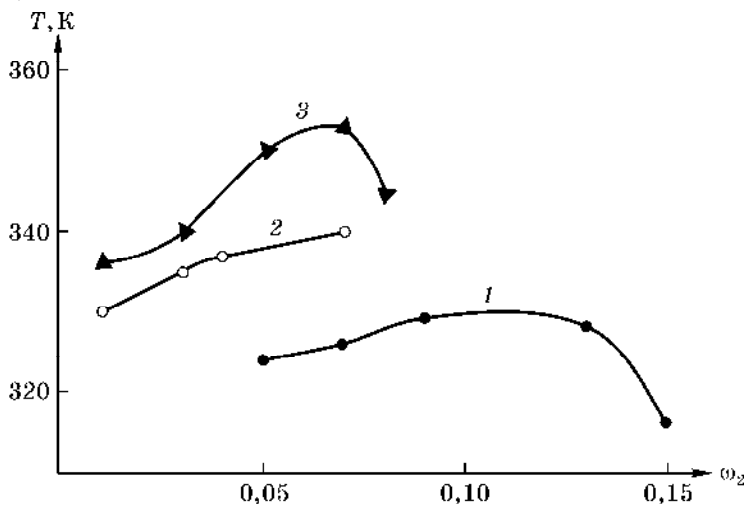


Рис. 2.2

Пограничные кривые систем «ПВА — п-ксилол» (1) и «ПЭ/ПВА — п-ксилол» (2, 3).

Скорость сдвига 0 (1, 2) и 410 с^{-1} (3). ω_2 — концентрация ПВА (1) или ПЭ (2, 3)

Видно, что величины T_f растворов при скорости деформирования 410 с^{-1} на 5–17 К выше, чем в статических условиях. Это свидетельствует о процессе ориентации макромолекул при течении, приводящем к ухудшению взаимодействия между компонентами. Следует отметить необычный вид пограничной кривой для системы ПЭ/ПВА — п-ксилол, а именно: на кривой появляется максимум. Такой вид пограничных кривых связывают с протеканием в системе независимых друг от друга двух типов фазового разделения: аморфного и кристаллического, что, по-видимому, имеет место в данной системе. О резком ухудшении взаимодействия ПЭ со смешанным растворителем (ПВА + п-ксилол) свидетельствует и значительное возрастание χ . Эти результаты хорошо согласуются с данными о влиянии сдвигового деформирования на термодинамическую совместимость ПЭ с ПВА в смесях.

Заключение

Термодинамическая устойчивость полимерных систем определяется не только температурой и концентрацией компонентов, но и механическим воздействием, а именно: напряжением деформирования (сдвига, растяжения, сжатия и др.). Влияние внешнего механического поля на термодинамическую устойчивость полимерных систем обусловлено, по Френкелю, «перекачиванием энергии поля во внутреннюю энергию цепей», т. е. запасанием энергии вследствие разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей, приводящим к уменьшению энтропии системы. Это приводит к возрастанию температур плавления и кристаллизации полимеров в деформируемых растворах, расплавах и смесях. Наиболее явно это следует из таблицы 2.2.

**Влияние деформирования на фазовое поведение кристаллизующихся полимеров
в растворах ($\gamma = 410 \text{ с}^{-1}$)**

Полимер 1	Полимер 2	M_1	M_2	Растворитель	Наблюдаемый эффект	Литература
ПЭ	ПЭГ	2.3×10^5	1.6×10^3	п-ксилол	Повышение $T_{кр}$	168
ПЭГ	ПВА	1.6×10^3	1×10^5	Толуол	Повышение $T_{кр}$	171
ПЭ	ПВА	3.4×10^5	1×10^5	п-ксилол	Повышение $T_{кр}$, изменение формы пограничной кривой	168

2.3. Влияние деформирования на фазовые переходы в растворах аморфных полимеров

Первое упоминание о влиянии механического воздействия на жидкостное расслаивание содержится в работе 1940-х годов Винзора [172], который обнаружил, что мутные системы — «вода — циклогексанол — алкильные эфиры полиэтиленгликоля», «лауриловый спирт — сульфодиоктилсукцинат — бензол — этиленгликоль» и др. — при энергичном встряхивании становятся прозрачными и возвращаются в исходное состояние через несколько минут покоя. Куном и Зильбербергом [173–175] была изучена тройная, расслаивающаяся при охлаждении система «полистирол — этилцеллюлоза — бензол». Они показали, что мутный в статических условиях раствор при течении становился прозрачным при некоторой критической скорости сдвига $\gamma_{кр}$ и снова расслаивался уже при более низкой температуре, т. е. растворимость компонентов при течении возрастала. При этом $\Delta T = -(\gamma_{кр}/\alpha)$, где $\Delta T = T_{ф(дин)} - T_{ф(стат)}$ есть разность температур фазового разделения в динамических и статических условиях, $\alpha = KM^{-1} = 3.6 \times 10^{-6} M^{-1}$. Из данного уравнения следует, что существенные изменения в $T_{ф}$ при течении должны наблюдаться для полимеров с большой молекулярной массой ($M: 10^6\text{--}10^7$).

Улучшение смешиваемости при течении обнаружено и для других тройных систем: «полистирол — полипропилен — декалин» [176], «полистирол — полиизопрен — толуол» [177], «легумин — хлористый натрий — вода» [178], «ПС — полибутадиен — диоктилфталат» [179, 180].

Авторы [173, 175] связывают наблюдаемое явление с тем, что механическое поле разрушает капли новой фазы. Это возможно лишь в том случае, если величина межфазной поверхностной энергии невелика ($\sigma \sim 10^{-6} \text{ Дж.м}^{-2}$), тогда энергии гидродинамического поля может быть достаточно для компенсации прироста свободной энергии в результате разрушения капель. Разрушение капель продолжается до тех пор, пока они не достигнут объема [181]: $V = (0.74\sigma/\eta\gamma)^3$, где η — вязкость окружающей среды.

Явление гомогенизации при течении тройной расслаивающейся при охлаждении системы «полистирол — полибутадиен — диоктилфталат» исследовано в работах Хашимото с сотр. [183, 183] методом малоуглового рассеяния света. Они показали, что понижение $T_{ф}$ связано со скоростью сдвига в диапазоне $6\text{--}1300 \text{ с}^{-1}$ соотношением $\Delta T_{кр}/T_{кр} = (2.6 \pm 0.6) \times 10^{-3} \cdot \gamma^{0.50 \pm 0.02}$, и объясняют улучшение рас-

творимости компонентов тем, что механическое поле подавляет флуктуации концентрации и разрушает зародыши новой фазы. Аналогичные данные получены с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов в работе [184].

Одной из первых работ, в которой наблюдали ухудшение смешиваемости компонентов при течении, является работа [185]. Автором [185] изучены оптические свойства системы «полистирол — толуол»: параллельно стенкам капилляра пропускали луч света, и было обнаружено, что при течении видимый рассеивающий свет слой раствора уменьшался, что было объяснено расслаиванием раствора.

Первой работой, в которой проведено прямое сопоставление изменения взаимной растворимости компонентов при течении с фазовой диаграммой, является работа Филиппова и Фер Стрэйта [80]. Они показали, что T_f растворов полистирола в диоктилфталате и декалине увеличиваются при течении от 284 до 313 К и от 289 до 302 К соответственно.

Позже смещение пограничных кривых в сдвиговом поле для систем: «полистирол — циклогексан», «полиметилметакрилат — бутанол», «полиэтиленоксид — вода» наблюдали в работе [59]. Обнаруженное повышение верхней (ВКТР) и понижение нижней (НКТР) критических температур растворения (рис. 2.3) означает ухудшение растворимости компонентов и образование в растворах ассоциатов макромолекул полимера при температурах, при которых в статических условиях они не образуются.

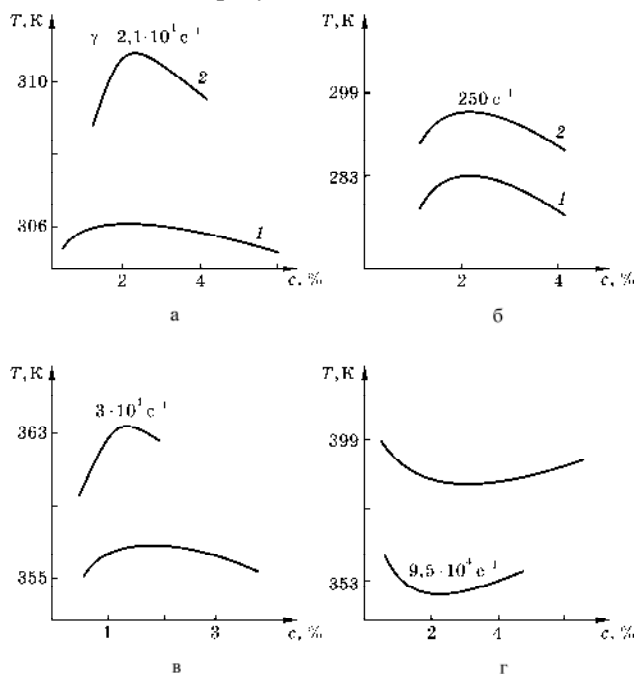


Рис. 2.3

Пограничные кривые для систем:

a — «ПС ($M = 3.3 \cdot 10^6$) — циклогексан»; *в* — «ПС — ди-(2-этилгексил)фталат»; *б* — «ПММА ($M = 9.9 \cdot 10^4$) — бутанол»; *г* — «ПЭО ($M = 4.0 \cdot 10^4$) — вода» в статических (1) и динамических (2) условиях.

Авторы [59, 80] связывают обнаруженное явление с разворачиванием макромолекулярных клубков в механическом поле и ориентацией цепей в направлении потока, что приводит к увеличению числа контактов между макромолекулами, т. е. к увеличению степени ассоциации. Это предположение подтверждается экспериментально [71, 83, 186, 187].

Явление ухудшения растворимости компонентов, проявляющееся в изменении T_f текущих растворов, обнаружено также для систем: «поливинилацетат — этанол» [188], «полиметилметакрилат — диметилформамид» [189], «полистирол — циклогексанон — этанол» [190], «полибутадиен — толуол — этанол» [190], «полидиметилсилоксан — метилэтилкетон» [191].

Для систем «полипропиленгликоль — вода», «полиакриловая кислота — диоксан», «поли-*n*-хлорстирол — изобутилацетат» показано [192], что механическое воздействие может и не приводить к смещению пограничных кривых, если процессы разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей при течении затруднены. В данном случае незначительное разворачивание макромолекул обусловлено малой M полипропиленгликоля ($M = 1000$), высокой стабильностью глобул полиакриловой кислоты вблизи T_f , обусловленной внутримолекулярными водородными связями [193]. Ориентации молекул поли-*n*-хлорстирола препятствует тепловое движение (НКТР = 423 К). Таким образом, ориентационные эффекты у всех трех систем выражены слабо, и они могут компенсироваться эффектом разрушения зародышей новых фаз в механическом поле. Это приводит к неизменности положения пограничных кривых.

Систематическому изучению жидкостного расслаивания растворов полимеров, инициированного механическим полем, посвящены работы Вольфа с сотр. [194–200]. На примере растворов полистирола в декалине, третбутилацетате, диоктилфталате они показали, что в зависимости от концентрации M полимера и величины γ можно ожидать как расслаивание, так и гомогенизацию систем при течении. Для ПС с $M = 10^5$ механическое поле не влияет на T_f растворов, для образца с $M = 6 \cdot 10^5$ течение приводит к улучшению смешиваемости, что проявляется в понижении T_f , для образца с $M = 2 \cdot 10^6$ наблюдается ухудшение растворимости при течении. Для растворов с $M = 1.2 \cdot 10^6$ при малых скоростях сдвига $\Delta T = 0$, при повышении γ величина ΔT становится отрицательной (растворимость улучшается), при больших значениях скорости сдвига ($\gamma = 3000 \text{ с}^{-1}$) $\Delta T > 0$.

Другая зависимость обнаружена для системы «ПС — циклогексанон — этанол» [190]. Для образцов с $M < 10^4$ механическое поле не влияет на величины T_f , для ПС с $M \sim 10^6$ зависимость ΔT – γ описывается кривой с максимумом. Это объясняется протеканием в системе двух противоположных процессов: ориентации макромолекул при течении, что способствует фазовому разделению, и разрушения механическим полем зародышей новой фазы, что препятствует разделению на фазы. Для растворов ПС, поливинилацетата, полибутадиена показано, что ухудшение смешиваемости при течении можно описать одной кривой в координатах ΔT — напряжение сдвига (τ). Улучшение растворимости компонентов (уменьшение ΔT) начинается для каждого полимера с разных τ .

В работах [201, 202] проведено систематическое изучение влияния M и концентрации полимера на жидкостное расслаивание системы «ПС — ди(2-этилгексил)фталат», вызванное механическим полем (рис. 2.4–2.7).

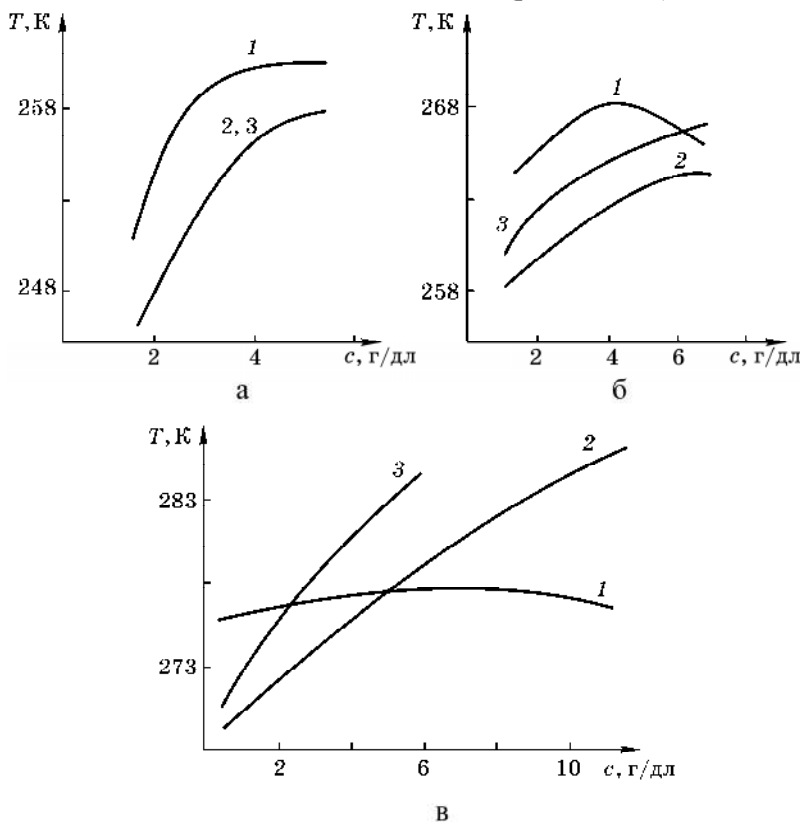


Рис. 2.4

Пограничные кривые для системы «ПС — ди(2-этилгексил)фталат»: $a — M = 5.7 \cdot 10^4$; $б — 1.6 \cdot 10^5$; $в — 2.5 \cdot 10^4$. $\gamma = 0$ (1), 24 (2), 118 (3) с^{-1} .

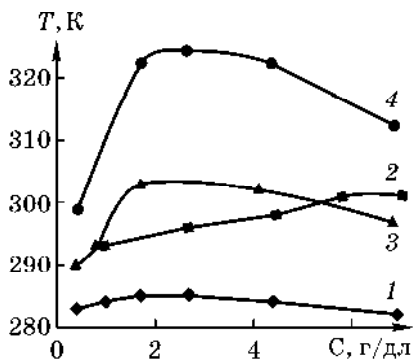


Рис. 2.5

Пограничные кривые для системы «ПС ($M_n = 3.0 \cdot 10^6$) — ди(2-этилгексил)фталат». $\gamma = 0$ (1), 750 (2), 24 (3) и 118 с^{-1} (4)

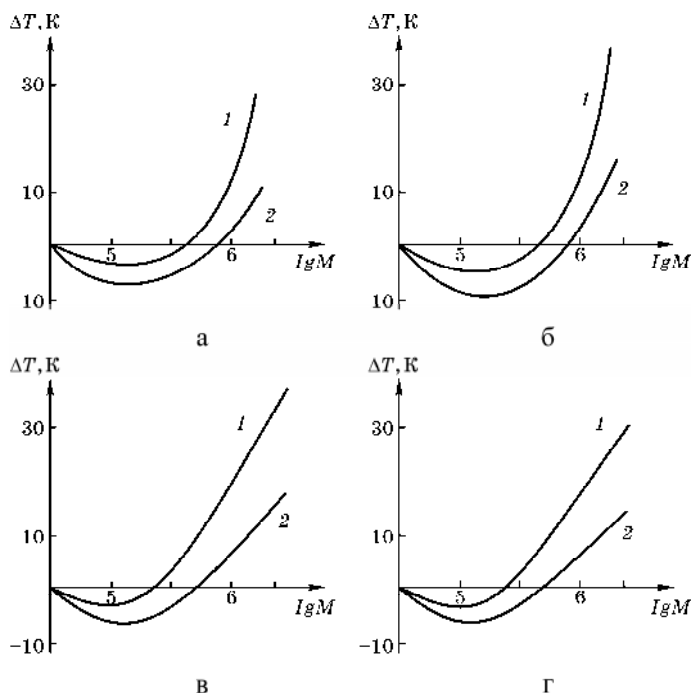


Рис. 2.6

Зависимость ΔT от $\lg M$ для системы «ПС — ди(2-этилгексил)фталат»: $a — c = 1.51$; $б — 3.06$; $в — 4.26$; $г — 5.00$ г/дл; $\gamma = 118$ (1), 24 (2) $с^{-1}$.

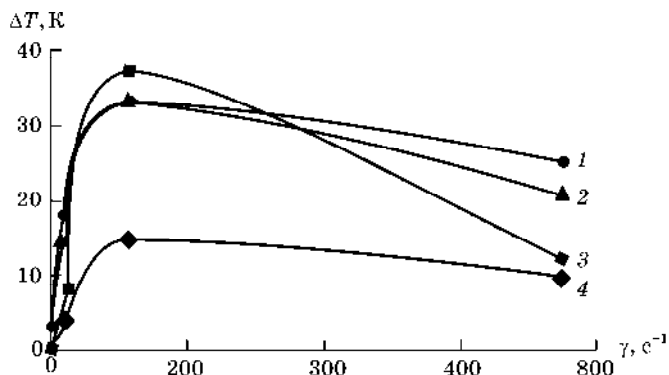


Рис. 2.7

Зависимость ΔT от γ для системы «ПС ($M_n = 3.0 \times 10^6$) — ди(2-этилгексил)фталат». $c = 7.01$ (1), 4.60 (2), 2.83 (3) и 1.00 г/дл (4)

Увеличение γ приводит к смещению пограничной кривой в область более высоких температур, т. е. к ухудшению растворимости высокомолекулярного образца ПС. Более сложное влияние механического поля наблюдается для растворов ПС с меньшей M . Для образца с $M = 5.7 \cdot 10^4$ обнаружено улучшение растворимости компонентов, что проявляется в понижении T_f . Эти данные свидетельствуют об инверсии влияния механического поля на жидкостное расслаивание: в разбавленных и умеренно концентрированных растворах взаимная раствори-

мость компонентов улучшается при течении ($\Delta T < 0$), в концентрированных — ухудшается ($\Delta T > 0$). Чем больше M полимера и чем выше γ , тем меньше концентрация точки инверсии (c_i). Следует отметить, что c_i близка по величине к концентрации начала перекрывания макромолекулярных клубков, которая, по Дебаю, равна: $c^* = 1/[\eta]$ [203], где $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Можно предположить, что в растворах с концентрацией $c < c^*$ сдвиговое поле способно разрушать ассоциаты флуктуационной природы, которые образуют макромолекулярные клубки в растворах при ухудшении качества растворителя. Зависимость ΔT от M полистирола для эквиконцентрированных растворов описывается кривыми с минимумами. При этом критическая величина M ($M_{кр}$), начиная с которой $\Delta T > 0$, уменьшается с ростом концентрации полимера и скорости сдвига. Для растворов ПС с $M < M_{кр}$ взаимная растворимость компонентов в сдвиговом поле улучшается.

Бархам и Келлер [204] считают, что при течении растворов происходит адсорбция макромолекул на стенках капилляра. Они разделяют адсорбционные слои по толщине: 1 — слои в несколько микрон, которые образуются при адсорбции из растворов в хороших растворителях при малых γ (о наличии таких слоев говорится в монографии [177]); 2 — слои, образующиеся в плохих растворителях при высоких γ , достигающие по толщине нескольких миллиметров и блокирующих капилляр, что приводит к росту τ . В таких случаях говорят об образовании гелеподобных частиц. Авторы [204] попытались разделить вызванные течением жидкостное разделение фаз и образование адсорбционных слоев, используя осциллирующее течение. Периодическое изменение направления течения препятствует росту адсорбционных слоев, но не мешает жидкостному расслаиванию, которое определяется величиной напряжения сдвига, а не его направлением. Они обнаружили 4 типа поведения растворов ПММА в диметилфталате: 1 — обычное течение при малых скоростях колебания ротора (меньше 2×10^{-5} рад/с), невозмущенное ни адсорбцией, ни фазовым разделением; 2 — течение, при котором τ возрастает со временем до постоянной величины (при $2 \times 10^{-5} - 10^{-2}$ рад/с), что связывают с образованием адсорбционных слоев из взаимопроникающих цепей; 3 — течение с непрерывным возрастанием τ (для $10^{-2} - 2$ рад/с), что обусловлено образованием адсорбционных слоев и последующим жидкостным расслаиванием по механизму нуклеации и роста, роль зародышей играют адсорбционные слои; 4 — течение с большими неустойчивыми осцилляциями τ . Растворы при этом начинают мутнеть (при скоростях больше 3 рад/с), что обусловлено жидкостным расслаиванием по спиноподобному механизму. Таким образом, переход от поведения 3 к поведению 4 отвечает переходу через спинодаль, а переход 2–3 соответствует пересечению бинодали. Используя эти реологические критерии, Бархам и Келлер определили бинодали и спинодали, показав, что с увеличением τ пограничные кривые и ВКТР смещаются в область более высоких температур. В таблице 2.3 приведены результаты проведенного ими анализа.

Таблица 2.3

Системы «полимер — растворитель», проявляющие аномалии течения

Система	Геометрия узла реометра	Тип поведения	Литература
ПС — толуол	капилляр	1	69, 75, 204
ПС — декалин	капилляр	1	204
ПС — хлороформ	капилляр	1	205
ПС — диметилфталат	конус — плоскость	3	206
ПС — диоктилфталат	коаксиальные цилиндры	2 или 3	80
ПС — диоктилфталат	капилляр	2	80
ПЭ — ксилол	коаксиальные цилиндры	2	207
ПЭ — декалин	коаксиальные цилиндры	3	208
ПЭ — декалин	капилляр	2	209
ПАА — вода	капилляр	1	210
Протеины — вода	осциллирующая пластина	3	211
ПВС — вода	коаксиальные цилиндры	3	207
ПММА — диметилфталат	конус — плоскость	2 и 3	206
ПММА — диметилфталат	коаксиальные цилиндры	2	75
ПММА — диметилфталат	капилляр	2	75
ПММА — хлорнафталин	конус — плоскость	2	212
ПММА — хлорнафталин	коаксиальные цилиндры	2	75
ПММА — ксилол	коаксиальные цилиндры	2	75

Влияние механического поля на фазовые переходы в растворах, в которых реализуется как жидкостное, так и кристаллическое разделение фаз, впервые изучено в работах [213–215] для систем «полиэтиленгликоль (ПЭГ) — полипропиленгликоль (ППГ)» и «ПЭГ — глицерин — вода». В первой системе наблюдается сочетание жидкостного и кристаллического разделения фаз при охлаждении, во второй — жидкостное расслаивание при нагревании и кристаллическое фазовое разделение при охлаждении. Для системы «ПЭГ — ППГ» сдвиговое поле существенно повышает температуры кристаллизации ($\Delta T \sim 10\text{--}16\text{ K}$) и практически не влияет на жидкостное расслаивание. Отсутствие заметного влияния гидродинамического поля на жидкостное расслаивание растворов ПЭГ обусловлено его малой молекулярной массой. Аналогичная зависимость обнаружена для системы «ПЭГ — глицерин — вода»: изменение температур кристаллизации при течении почти на порядок больше изменений температур жидкостного расслаивания. В обеих системах растворимость компонентов при течении уменьшается.

2.4. Фазовые переходы в деформируемых гелеобразующих системах

В работе [216] для системы «полиметакриловая кислота — вода» обнаружено, что в сдвиговом поле наблюдается гелеобразование, приводящее к резкому возрастанию вязкости. Временная зависимость вязкости (при постоянной $\dot{\gamma}$) описывается кривой с максимумом, положение которого с увеличением $\dot{\gamma}$ смещается в область меньших времен воздействия. Уменьшение вязкости связывают с макроскопическим разрушением образовавшегося геля. Агрегация

молекул полиметакриловой кислоты, как полагают авторы, является результатом деформации и ориентирования полимерных цепей. Возрастание вязкости при сдвиге оказалось возможным описать уравнением Аврами, обычно используемым для описания кристаллизации полимеров [217]. Явление гелеобразования при течении обнаружено для водных растворов поливинилового спирта [218], желатины [164], гидроксипропилагуара [219], а также для системы «полидиметилсилоксан — метилэтилкетон» [165].

Система «полиакрилонитрил — пропиленкарбонат» была изучена в работе [220]. Авторы обнаружили уменьшение индукционного периода гелеобразования с ростом напряжения сдвига, т. е. деформирование способствует гелеобразованию системы. При напряжении сдвига до 15 Па полимерная фаза выстраивается вдоль линий сдвига, при более высоких напряжениях сдвига образуется однородная по всему объему структура.

Противоположное явление обнаружено для системы «диацетат целлюлозы — ацетон — вода», образующей гель при охлаждении [163, 215]: наложение механического поля приводит к понижению температур гелеобразования, т. е. к расширению гомогенной области. По-видимому, данное явление связано с тем, что диацетат целлюлозы обладает большой кинетической жесткостью, поэтому при течении не должно наблюдаться значительного дополнительного разворачивания макромолекул. Следовательно, роль гидродинамического поля сводится в основном к разрушению зародышей новой фазы, что приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов. Было обнаружено, что при деформировании с $\dot{\gamma} \sim 10^2 \text{ с}^{-1}$ могут существовать растворы, содержащие в 1.4–2 раза больше полимера, чем в отсутствии течения.

ГЛАВА 3. СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ КАУЧУКСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ И РАСТВОРОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ И В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Под совместимостью полимеров, оцениваемой по фазовым диаграммам, понимают их взаимную растворимость [1]. Деформирование приводит не только к существенному изменению структуры систем, но и к фазовым переходам, которые при этих же температурах и концентрациях в статических условиях не реализуются. Сведения о взаимной растворимости каучуков в статических условиях часто противоречивы. Например, изучению совместимости полиизопрена и полибутадиена посвящен ряд работ [22–25], однако нет единого мнения относительно фазового состава смесей этих каучуков. Авторы [23] полагают, что в области низких температур смеси однофазны, а в работах [22, 24, 25] приводятся данные о несовместимости полиизопрена с полибутадиеном. Сведения о совместимости каучуков в динамических условиях практически отсутствуют. Так, до 2000 г. было изучено влияние деформирования на фазовое состояние только для двух тройных систем: «ПС — полиизопрен — толуол» [26], «ПС — ПБ — диоктилфталат» [27–31]. Вместе с тем практическую значимость подобной информации трудно переоценить, поскольку регулируемое механическим воздействием смещение фазовой диаграммы смесей частично совместимых полимеров, а также растворов смесей открывает возможность создания материалов с контролируемой, неомогенной микро- и наноструктурой. В настоящей главе обобщены и проанализированы результаты исследований совместимости компонентов каучуксодержащих смесей и растворов в статических и динамических условиях. Рассмотрена также взаимосвязь совместимости компонентов с их химическим строением и причины фазового распада систем.

3.1. Фазовые диаграммы смесей каучуков в статических условиях

В таблице 3.1 приведены результаты исследования фазового равновесия полимерных смесей, содержащих эластомеры. Спинодали смесей, содержащих каучук, определены для систем: «полиизобутилен — ПС» [16, 36, 38], «полиизопрен — ПС» [38]. Для большинства смесей эластомеров наблюдается ВКТР, т. е. системы расслаиваются при охлаждении. При этом практически во всех работах исследования проведены для смесей олигомеров с $M \sim 10^2\text{--}10^3$.

Таблица 3.1

Результаты исследования фазовых переходов в смесях эластомеров

Полимер 1	Полимер 2	Тип КТР	Литература
ПБ	Полиизопрен	НКТР	[32]
ПБ	СКС-45	НКТР>ВКТР	[33, 34]
ПИБ	ППГ	ВКТР	[35]
ПИБ	ПС	ВКТР	[16, 36–38]

Полимер 1	Полимер 2	Тип КТР	Литература
Полиизопрен	ПС	ВКТР	[39–40]
ПБ	ППГ	ВКТР	[41]
ПИБ	ПДМС	ВКТР	[15, 42]
ПИБ	ПЭ	НКТР	[43]
Полиизопрен	ПЭ	ВКТР	[44]
НК	СКД	НКТР	[23]
СКЭП	Фторкаучук	ВКТР	[45]
ПБ с концевыми группами ОН	ЭД-20	ВКТР	[46–47]
ПБ с концевыми группами COOH	ЭД-20	ВКТР	[48]
ПДМС	ППГ диацетат	ВКТР	[48]
ПДМС	ППГ	ВКТР	[48, 49]
СКС-30	Цис-ПБ	ВКТР	[50]
СКЭПТ	Фторкаучук	ВКТР	[23]
НК	СКН-10	ВКТР	[51]
ПХП	СКН-18	ВКТР	[51, 52]
ПХП	СКН-30	ВКТР	[51, 52]
ПХП	СКН-40	ВКТР	[52]
ПХП	СКС	ВКТР	[53, 54]
ПБ	ПБ дейтерированный	ВКТР	[55]
ПБ	СКС-45	НКТР>ВКТР	[56]
Полибутен	Сополимер α -метилстирола с винилтолуолом	ВКТР	[54, 57–59]
ПБ	ПС	ВКТР	[54, 58, 59]
Полиизопрен хлорированный	СЭВА	НКТР	[60]
СКМС-30	ПС	ВКТР	[61]

Примечание: ППГ — полипропиленгликоль, СКЭПТ — синтетический каучук этиленпропиленовый тройной, СКН — синтетический каучук нитрильный, СЭВА — сополимер этилена и винилацетата, СКМС — синтетический каучук метилстирольный.

В последнее время построены фазовые диаграммы смесей полимеров с молекулярными массами компонентов, равными $\sim 10^5$: «СКМС-30 — СКИ-3», «СКМС-30 — СКЭПТ», «СКИ-3 — СКД» [62–64] и «ПБ — полихлоропрен» [65]. Фазовая диаграмма системы «СКМС-30 — СКИ-3» дана на рисунке 3.1 [62]. Эта система обладает ВКТР = 437 К. На рисунке 3.2 представлена фазовая диаграмма системы «СКМС-30 — СКЭПТ» [62]. В широком диапазоне составов и температур указанные полимеры несовместимы. ВКТР находится в области очень высоких температур и практически не достигается.

Аналогичные фазовые диаграммы были построены для ряда других систем [5, 6]. Полученные результаты согласуются с данными о зависимости средней удельной энергии Гиббса смешения Δg_x СКМС-30 и СКЭПТ от состава композиции [62]. Обнаруженный для широкого диапазона составов выпуклый кверху участок, для которого $\partial^2 \Delta g_x / \partial \omega_2^2 < 0$, отвечает абсолютно неустойчивой системе, расслаивающейся на две фазы [1, 66]. Из-за большой вязкости системы макрорасслаивание не происходит, и образуются микрогетерогенные коллоидные системы [4, 22]. Такой тип зависимости энергии Гиббса от состава наблю-

дается для многих смесей полимеров, в том числе для смесей каучуков [63, 67]. Отрицательные значения энергии Гиббса при наличии двухфазной структуры смесей связывают [4, 5] с сегментальной взаимной растворимостью полимеров и образованием высокоразвитого переходного слоя. По-видимому, аналогичное явление имеет место и для смесей «СКИ-3 — СКМС-30».

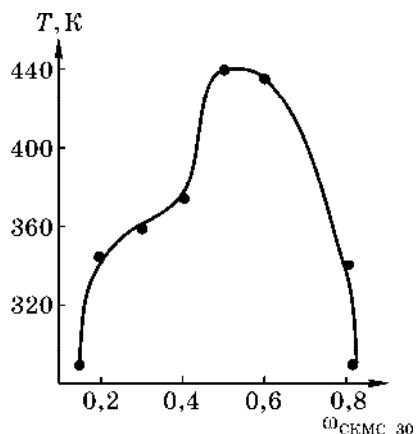


Рис. 3.1

Фазовая диаграмма системы «СКМС-30 ($M_n = 7 \times 10^5$) — СКИ-3 ($M_n = 6 \times 10^5$)»

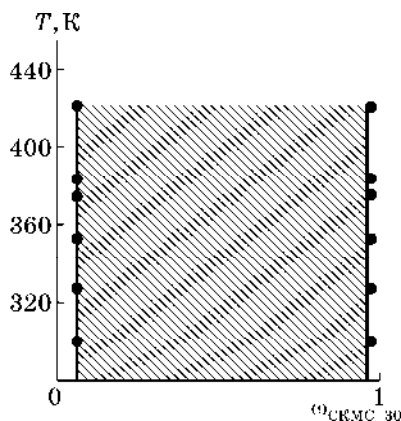


Рис. 3.2

Фазовая диаграмма системы «СКМС-30 ($M_n = 7 \times 10^5$) — СКЭПТ ($M \sim 10^5$)»

Бинодаль и спинодаль системы «СКИ-3 — СКД» показаны на рисунке 3.3 [63].

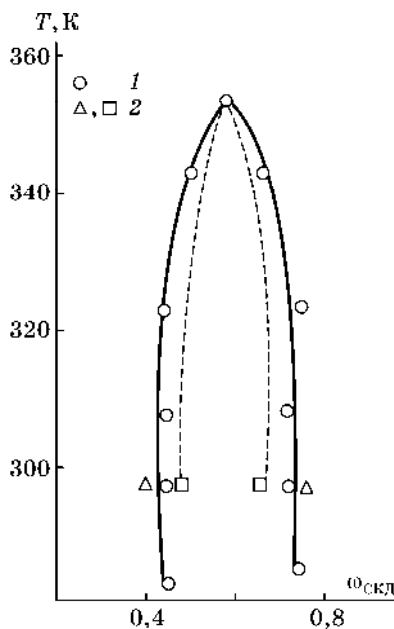


Рис. 3.3

Фазовая диаграмма системы «СКИ-3 ($M_n = 1.3 \times 10^6$) — СКД ($M_n = 2.2 \times 10^5$)». 1 — определено рефрактометрическим методом; 2 — определено по данным $\Delta g - \omega_2$.

Система обладает ВКТР, равной 353 К. Узкая область гетерогенности связана, вероятно, с наличием больших межфазных слоев, определенных для данной системы [22]. Области между бинодалью и спинодалью отвечают метастабильным состояниям системы. Внутри спинодали система полностью неустойчива к фазовому разделению. Это подтверждается электронно-микроскопическими исследованиями, доказывающими наличие двухфазной структуры смесей «СКИ-3 — СКД» [22]. Для этой системы характерна сегментальная взаимная растворимость, о наличии которой свидетельствуют отрицательные значения Δg_x [63]. Вследствие этого на межфазной границе образуется высокоразвитый переходный слой, обнаруженный методом радиотермоминисценции [22]. Из фазовых диаграмм (рис. 3.1–3.3) следует, что метилстирольный каучук лучше совмещается с изопреновым, чем с этиленпропиленовым каучуком. Наибольшее взаимодействие наблюдается для СКИ-3 с СКД, которые являются ближайшими гомологами (звенья макромолекул отличаются только на CH_2 -группу).

На рисунке 3.4 приведены фазовые диаграммы систем «НЦ — СКН-18», «НЦ — СКН-26», «НЦ — СКН-40» [67]. В изученном диапазоне температур и составов НЦ и СКН-18 несовместимы.

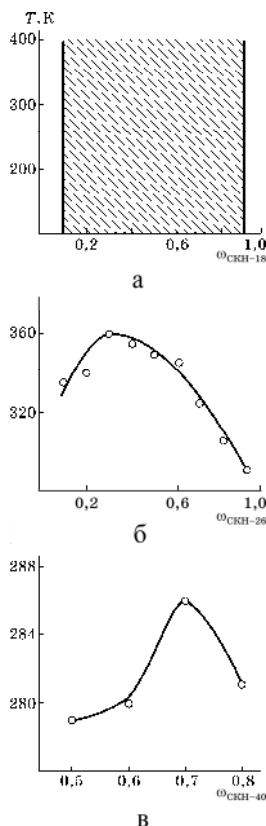


Рис. 3.4

Фазовые диаграммы систем НЦ ($M_n = 3 \times 10^5$) с СКН-18 ($M_n = 2 \times 10^5$) (а), СКН-26 ($M_n = 2 \times 10^6$) (б) и СКН-40 ($M_n = 2 \times 10^5$) (в)

Системы «НЦ — СКН-26» и «НЦ — СКН-40» расслаиваются при охлаждении, т. е. являются системами с ВКТР. Значения ВКТР составили 353 К для смеси «НЦ — СКН-26» и 283 К для системы «НЦ — СКН-40». Таким образом, увеличение содержания акрилонитрильных звеньев в сополимере приводит к улучшению его совместимости с НЦ, что проявляется в расширении области совместимости полимеров и понижении ВКТР. С ростом содержания полярных нитрильных групп в каучуке увеличивается его полярность. Этим обусловлено улучшение взаимодействия СКН с полярным полимером НЦ. Полученные результаты подтверждаются данными об энергии Гиббса смешения для этих систем [67]. Улучшение совместимости нитрильного каучука с НЦ приводит не только к понижению ВКТР, но и к увеличению критической концентрации. Следовательно, чем лучше компонент 2 взаимодействует с компонентом 1, тем больше его нужно добавить для заметного повышения температуры фазового разделения. Аналогичное явление известно для систем «полимер — растворитель» [1, 5, 6, 18].

В работе [65] методом электронно-зондового рентгеноспектрального анализа построена фазовая диаграмма (бинодаль и спинодаль) системы «ПБ — ПХП» с ВКТР, которая лежит в области термодеструкции обоих полимеров. ПБ и ПХП частично растворимы друг в друге: растворимость ПБ в ПХП и ПХП в ПБ равна 4–10%. Величина параметра χ составляет ~ 0.003 . Фазовые диаграммы каучуксодержащих систем с ВКТР приведены для систем «СКМС-30 — ПС» [68, 69], «ПЭ — ПДМС» [70], «фенолформальдегидный олигомер — СКН» [71], «ПВХ — СКН» [72], «ПЭ — ПДМС», «ПДМС — ПДЭС», «ПС — СКС», «ПХП — СКН-18» [73]. Для всех систем обнаружено увеличение области гетерогенности и повышение ВКТР с ростом M компонентов.

3.2. Фазовые переходы в деформируемых смесях каучуков

До настоящего времени изучены только три системы «полимер — полимер», содержащие каучук. В работах [74, 75] методом неупругого рассеяния света исследован молекулярный механизм гомогенизации системы «ПБ — СКС» (ВКТР выше 400°C), вызванной одноосным сжатием. Было показано, что размер флуктуаций концентрации в направлении, параллельном оси сжатия, уменьшается, а в перпендикулярном направлении — увеличивается. В целом механическое воздействие приводит к уменьшению флуктуаций концентрации, и мутные пленки становятся прозрачными. Система «ПС — ПИБ» с ВКТР была изучена в работах [76, 77], в которой авторы обнаружили обратимую гомогенизацию смесей в сдвиговом поле.

В работе [78] исследовано влияние осциллирующего сдвигового деформирования в диапазоне угловых частот 0.6–6.3 рад/с на распад смесей ПБ с ПИ. Методом рассеяния света обнаружен спинодальный распад при 0.63 рад/с. При этом структурные образования деформируются в соответствии с приложенным напряжением и их размер увеличивается с временем.

3.3. Фазовые переходы в системах «полимер-1 — полимер-2 — растворитель»

Фазовые диаграммы систем в статических условиях

В таблице 3.2 приведены системы, для которых изучено фазовое равновесие в работах [33, 79–94]. В большинстве указанных работ исследования проведены в узкой области температур, близких к 298 К.

Таблица 3.2

Системы «полимер — полимер — растворитель», для которых изучено фазовое равновесие

Полимер 1	Полимер 2	Растворитель	Литература
Цис-1,4-ПБ	СКС-45	Толуол	[33]
НК	ПММА	Бензол	[74]
НК	ПММА	Бутилацетат	[74]
ПБ	ПС	CCl ₄	[75–82]
ПИБ	ПДМС	CCl ₄	[75]
ПБ	ПС	Стирол	[83, 84]
СКЭП	ПС	Стирол	[84]
ПБ	ПС	Тетрагидрофуран	[85]
ПИБ	ПС	Толуол	[86]
ПБ	ПС	Тетралин	[79–82, 87]
ПИБ	ПДМС	Фенетол	[87]
ПБ	ПС	Толуол	[77, 78, 88]
ПБ	ПС	Бензол	[77, 78, 79, 89]
ПДМС	ПА	Хлороформ	[6]
ПИ	ПС	Бензол	[6]

В последнее время в широком диапазоне температур изучены фазовые переходы в растворах смесей СКМС, СКН и СКИ-3 [95–97], ПС с ПБ [98]. Для растворов индивидуальных каучуков характерна НКТР, лежащая в области температур выше температуры кипения растворителя. Впервые бинодали такого рода наблюдали в работе [99], а позже — в работах [100–104]. Фазовый распад систем при нагревании вызван разностью коэффициентов термического расширения полимера и растворителя [1, 104].

На рисунке 3.5 приведены пограничные кривые системы «СКН-18 — СКМС-10 — этилацетат».

Системы расслаиваются как при охлаждении, так и при нагревании. При этом добавление метилстирольного каучука по-разному сказывается на взаимодействии СКН и этилацетата в области высоких и низких температур. Фазовое поведение тройной системы при нагревании описывается практически той же кривой, что и для бинарной системы «СКН-18 — этилацетат». Обнаруженное явление связано с тем, что добавление СКМС-10 не приводит к существенному изменению коэффициента объемного термического расширения полимерного компонента в системе. Появление широкой области гетерогенности при низких температурах обусловлено тем, что макромолекулы добавляемого полимера СКМС-10 практически неполярны и поэтому плохо взаимодействуют с полярными молекулами этилацетата. Чем выше содержание СКМС-10, тем шире область гетерогенности системы.

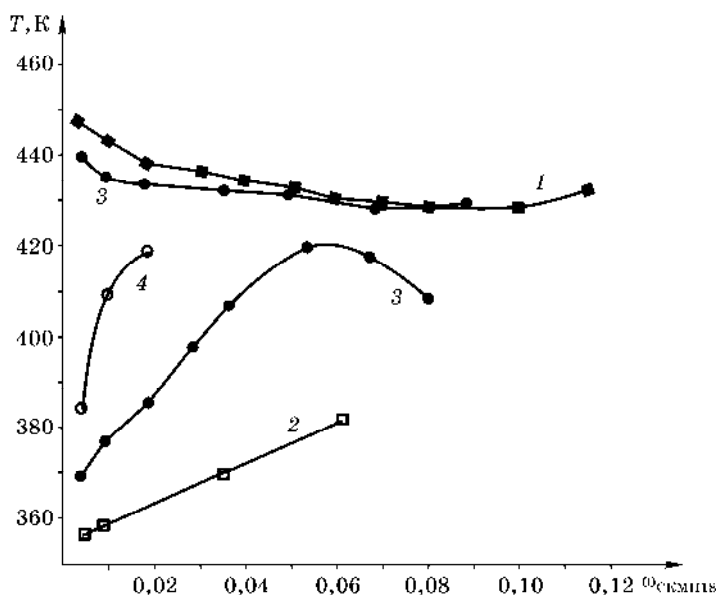


Рис. 3.5а

Пограничные кривые систем «СКН-18 ($M_{\eta} = 8.4 \times 10^5$) — СКМС-10 ($M_{\eta} = 1.0 \times 10^5$) — этилацетат» с разным содержанием СКМС-10: 0 (1), 0.5 (2), 1.0 (3) и 1.25 масс. % (4)

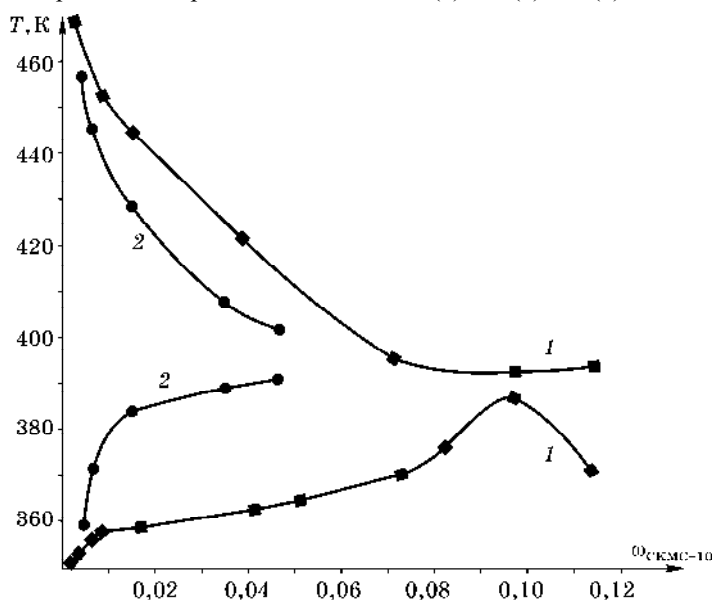


Рис. 3.5б

Пограничные кривые системы «СКН-18 ($M_{\eta} = 8.4 \times 10^5$) — СКМС-10 ($M_{\eta} = 1.0 \times 10^5$) — этилацетат» с содержанием СКН-18: 0 (1) и 1.0 масс. % (2)

Пограничные кривые системы «СКН-18 — СКМС-10 — этилацетат» с небольшим содержанием СКН-18 представлены на рисунке 3.5б. Добавление 1% СКН-18 способствует заметному увеличению области гетерогенности в системе. Такое же явление обнаружено в работе [105] для системы «ПС — (сопо-

лимер стирол-акрилонитрила) — толуол». При этом существенно изменяются T_{ϕ} как при высоких, так и при низких температурах. Фазовая диаграмма этой тройной системы может быть отнесена к типу диаграмм «песочные часы» [5]. Аналогичные фазовые диаграммы обнаружены для системы «СКН-26 — этилацетат» с разными добавками СКМС-10, расслаивающейся как при нагревании, так и при охлаждении.

На рисунке 3.6 приведены пограничные кривые системы (СКИ:СКД = 1:1 масс. ч.) — (толуол:этилацетат = 1:4 об. ч.).

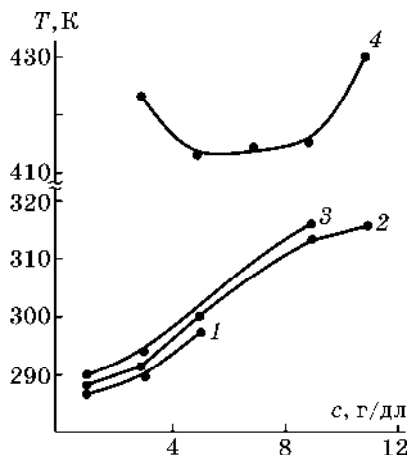


Рис. 3.6

Пограничные кривые систем «СКИ-3 ($M_{\eta} = 1.3 \times 10^6$): СКД ($M_{\eta} = 2.2 \times 10^5$) (1:1 масс. ч.) — толуол:этилацетат» (1:4 об. ч.). $\gamma = 0$ (2, 4), 150 (1) и 670 $^{\circ}\text{C}^{-1}$ (3)

Раствор смесей этих каучуков расслаивается при охлаждении и нагревании (НКТР 413 К). Причины фазового разделения данной системы те же, что и для систем «СКН — СКМС — этилацетат». Добавление СКИ в растворы СКД приводит к увеличению ВКТР и уменьшению НКТР. Фазовые диаграммы системы «ПС — ПБ — толуол» [98] представлены на рисунке 3.7. С понижением температуры область гетерогенности увеличивается, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия компонентов.

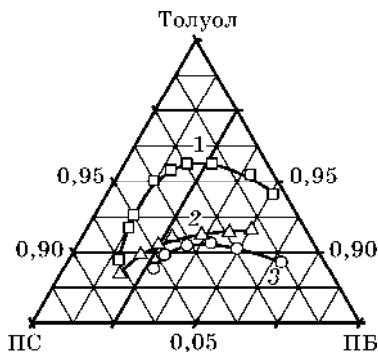


Рис. 3.7

Фазовые диаграммы системы «ПС-1 ($M_w = 3.0 \times 10^5$) — ПБ-1 ($M_{\eta} = 2.2 \times 10^5$) — толуол». $T = 298$ –373 (1), 387 (2) и 398 К (3)

Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей каучуков

Улучшение совместимости каучука с ПС при течении обнаружено в работе [26] для системы ПС — полиизопрен — декалин. Было показано, что взаимная растворимость полимеров при деформировании в несколько раз больше, чем в статических условиях.

Гомогенизация при течении тройной расслаивающейся при охлаждении системы «ПС — ПБ — диоктилфталат» обнаружена методом малоуглового рассеяния света в работах [29, 30]. Установлено, что понижение T_f на величину ΔT связано со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$ в диапазоне 6–1300 с⁻¹ соотношением

$$\frac{\Delta T}{T_{f(\text{стат})}} = (2.6 \pm 0.6) \times 10^{-3} \dot{\gamma}^{0.50 \pm 0.09}.$$

Улучшение растворимости компонентов объясняется тем, что механическое поле подавляет флуктуации концентрации и разрушает зародыши новой фазы.

В работе [106] методом рассеяния света обнаружена гомогенизация системы «ПС — ПБ — диоктилфталат» при течении со скоростью выше критической скорости сдвига $\dot{\gamma}_{\text{крит}}$. После прекращения деформирования система снова распадалась на фазы. При температурах, близких к температурам помутнения, образование зародышей новых фаз не наблюдалось до 22 часов после понижения скорости сдвига ниже $\dot{\gamma}_{\text{крит}}$. Следовательно, найден гистерезисный эффект, обязанный необыкновенно медленным процессам упорядочения. Упорядочение, вызванное падением напряжения, требует гораздо большего времени, чем гомогенизация, вызванная увеличением скорости сдвига. Обнаружено, что время инкубации вначале возрастает с $\dot{\gamma}$, а потом уменьшается, что связано, по-видимому, с разным механизмом фазового распада при малых и больших скоростях сдвига.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучена [107] система дейтерированный ПС — ПБ — диоктилфталат в диапазоне $\dot{\gamma}$: 0–600 с⁻¹. Показано, что капли новой фазы разрушаются при сдвиге, что приводит к понижению температур спинодали $T_{\text{сп}}$ более, чем на 20 К. Эта же система была изучена в работе [108] методом малоуглового рассеяния света. Обнаружено, что флуктуации концентрации растут со временем сдвигового деформирования в направлении течения, а угол их ориентации уменьшается от 45° относительно направления течения до постоянной величины, зависящей от скорости сдвига. Изучая дихроизм рассеянного света, авторы работы [31] исследовали структурную динамику вызванных течением флуктуаций концентраций для раствора смеси полимеров, близкого по составу к критическому. Было показано, что при наложении осциллирующего сдвигового течения с малой амплитудой колебаний поведение вызванных флуктуаций концентраций определяется одним временем релаксации, которое можно рассчитать по данным о дихроизме рассеянного света.

На рисунке 3.8 приведены определенные в статических условиях и в сдвиговом поле пограничные кривые системы «СКМС-30 — СКИ-3 (при соотношении 1:1) — смешанный растворитель толуол:этилацетат» в соотношении 1:4 об. ч. [109].

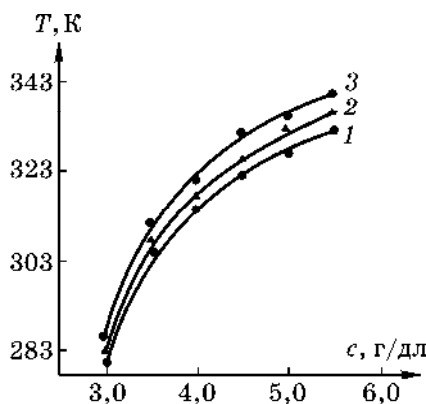


Рис. 3.8

Пограничные кривые системы «СКМС-30 ($M_n = 7.0 \times 10^5$) / СКИ-3 ($M_n = 1.3 \times 10^6$) (1/1) — толуол:этилацетат»: $\gamma = 0$ (1), 196 (2) и 540 с^{-1} (3)

Растворы каучуков в смешанном растворителе расслаиваются при охлаждении, что обусловлено разной полярностью молекул компонентов. Деформирование приводит к повышению T_f тем больше, чем больше скорость сдвига. Это свидетельствует об ухудшении растворимости компонентов. Обнаруженное явление связывают [18–21] с эффектом разворачивания макромолекулярных клубков при деформировании и ориентацией цепей по направлению течения.

Концентрационная зависимость ΔT (ΔT — разность температур фазового разделения растворов в динамических и статических условиях) описывается кривой с максимумом, как и для растворов индивидуальных полимеров [19]. Увеличение ΔT с ростом концентрации полимеров обусловлено образованием флуктуационной сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекания ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико и гидродинамическое поле существенно влияет на T_f и ΔT . При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки начинает препятствовать протеканию ориентационных процессов. Это ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. Следовательно, ΔT уменьшается, но остается больше нуля.

Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей «СКМС-30 — СКЭПТ» в толуоле изучены в работе [109] (рис. 3.9). Деформирование вызывает ухудшение растворимости каучуков, что проявляется в существенном повышении T_f (до 20 К). Расширение области гетерогенности обусловлено протеканием ориентационных процессов в системе. Концентрационная зависимость ΔT описывается, как и для системы «СКМС — СКИ — растворитель», кривой с максимумом, что обусловлено образованием в растворах флуктуационной сетки зацеплений. Ухудшение растворимости полимеров при течении обнаружено и для системы «ПС — ПБ — толуол» [98].

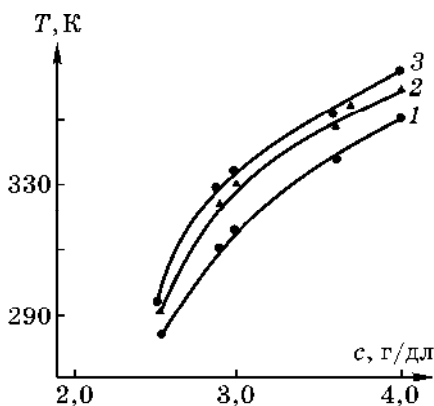


Рис. 3.9

Пограничные кривые системы «СКМС-30 ($M_n = 7.0 \times 10^5$) / СКЭПТ ($M \sim 10^5$). (1/2) — толуол». $\gamma = 0$ (1), 196 (2) и 540 с^{-1} (3)

Для системы «СКМС-10 / СКН-18 — этилацетат» обнаружена инверсия влияния деформирования на фазовые переходы (рис. 3.10) [96]. При малых скоростях сдвига γ растворимость улучшается ($\Delta T < 0$), при больших γ — растворимость ухудшается ($\Delta T > 0$).

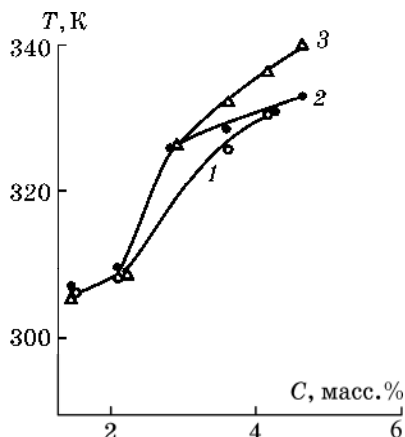


Рис. 3.10

Пограничные кривые системы «СКМС-10 ($M_n = 1.0 \times 10^5$) / СКН-18 ($M_n = 8.4 \times 10^5$) — этилацетат» (1–3). $\gamma = 0$ (2), 410 (3) и 120 с^{-1} (1)

Аналогичное явление известно для систем «полимер — растворитель» [19] и связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разрушения зародышей новой фазы механическим полем, что приводит к улучшению растворимости (понижению T_f), и разворачивания макромолекулярных клубков и ориентацией цепей по направлению течения, что ухудшает растворимость компонентов (T_f повышается). По-видимому, при малых γ преобладает первый фактор, а при больших — второй.

На рисунке 3.6 приведены пограничные кривые системы «СКИ / СКД — толуол:этилацетат» (1/4 об. ч.) [96], которая расслаивается как при охлаждении, так и при нагревании ($\text{НКТР} = 413 \text{ K}$). Для данной системы, как и для системы

«СКМС-10/СКН-18 (1/1 масс. ч.) — этилацетат», при малых скоростях сдвига γ растворимость улучшается и $\Delta T < 0$, при больших γ — растворимость ухудшается и $\Delta T > 0$.

Заключение

Как следует из приведенных данных, для 80 содержащих каучук бинарных и тройных систем наблюдается фазовая диаграмма с ВКТР и только для одной системы приводятся сведения о диаграмме с НКТР, а также для двух систем «полимер — полимер» приводятся фазовые диаграммы с НКТР > ВКТР. Следовательно, совместимость каучуков в смесях и растворах в широком диапазоне температур при нагревании возрастает. По-видимому, это является правилом для систем, содержащих каучук. При этом в смесях наблюдается очень сильная зависимость ВКТР от молекулярной массы компонентов. Рассчитанная по экспериментальным данным величина $\Delta \text{ВКТР}/\Delta M$ составляет 25 (система «ПИ — ПС»), 40 («ПИБ — ПС»), 30 («ПИБ — ПДМС») К/100 дальтон в диапазоне молекулярных масс полимеров от 10^2 до 10^4 .

Для тройных систем «полимер 1 — полимер 2 — растворитель» в области очень высоких температур (выше температуры кипения растворителя) может реализоваться и НКТР. Причина фазового распада таких систем при высоких температурах заключается в разных величинах коэффициентов объемного термического расширения α компонентов. У растворителя α примерно на порядок больше, чем у полимеров. Поэтому при нагревании полимерные компоненты увеличиваются в объеме значительно в меньшей степени, чем растворитель, что и приводит к фазовому распаду системы при высоких температурах.

Обращает на себя внимание факт очень сильной зависимости совместимости полимеров в растворах от соотношения компонентов. Добавка небольшого ($\sim 1\%$) количества второго компонента в раствор первого может приводить к повышению ВКТР на десятки градусов.

Термодинамическая устойчивость полимерных систем определяется не только температурой и концентрацией компонентов, но и механическим воздействием, а именно: напряжением (скоростью) деформирования (сдвига, сжатия и др.). Термодинамический аспект этого явления заключается в смещении бинодалей деформируемых растворов и смесей полимеров и в изменении критических температур растворения. Влияние механического поля на термодинамическую устойчивость полимерных систем обусловлено, по Френкелю, «перекачиванием энергии поля во внутреннюю энергию цепей», т. е. запасанием энергии вследствие разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей, приводящим к уменьшению энтропии системы и ухудшению взаимодействия между компонентами. Это проявляется в повышении ВКТР систем (величина ΔT может составлять 10–30 К). С другой стороны, деформирование может приводить к разрушению механическим полем зародышей новой фазы, что проявляется в улучшении растворимости компонентов и понижении ВКТР. Роль этого процесса тем больше, чем меньше поверхностная энергия зародышей новой фазы. Величины поверхностной энергии между зародышами новых фаз при распаде смесей полимеров и растворов смесей очень малы [110], что и

обуславливает улучшение совместимости полимеров при деформировании. В общем случае для систем с аморфным расслаиванием следует ожидать инверсии влияния механического поля на взаимную растворимость компонентов: при малых скоростях сдвига растворимость полимеров может увеличиваться (ВКТР понижается), при больших — уменьшаться (ВКТР возрастает).

Концентрационная зависимость величины ΔT для деформируемых растворов смесей полимеров описывается в общем случае кривой с максимумом. Увеличение ΔT с ростом концентрации полимеров обусловлено образованием флуктуационной сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекание ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико и гидродинамическое поле существенно влияет на величины температур фазового разделения. Дальнейший рост концентрации полимеров в системе приводит к увеличению частоты сетки, что начинает препятствовать протеканию ориентационных процессов в системе и ослабляет влияние механического поля на ее фазовое поведение.

ГЛАВА 4. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ РАСТВОРОВ, ВЫЗВАННОГО МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

4.1. Аморфное расслаивание

В настоящее время существует несколько подходов к описанию влияния механического поля на смешиваемость компонентов в полимерных системах. Так, Ди Марцио и Гуттман [1] полагают, что причина расслаивания растворов при течении заключается в полимолекулярности полимеров. Поскольку центры тяжести частиц не могут подходить к стенкам капилляра на расстояние, меньшее их радиусов, то большие молекулы будут ближе к центру капилляра и, следовательно, будут перемещаться с большей скоростью, чем малые, что приводит к фазовому разделению. Однако эта концепция не получила дальнейшего развития, поскольку не объясняет смещения пограничных кривых для растворов мономолекулярных полимеров и низкомолекулярных веществ.

Другие исследователи в работах [2, 3, 4, 5, 6] предлагают представлять энергию смешения раствора в механическом поле (ΔG_γ) как сумму энергии смешения в статических условиях (ΔG) и энергии, запасенной раствором при течении (G_s): $\Delta G_\gamma = \Delta G + G_s$. Энергию смешения раствора в статических условиях рассчитывают по теории Флори — Хаггинса:

$$\Delta G = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1 \phi_2),$$

где n_i , ϕ_i — число молей и объемная доля компонента i ; χ — параметр, отражающий взаимодействие растворителя (1) с полимером (2). Энергию G_s , запасаемую раствором при течении вследствие разворачивания и ориентации макромолекул, можно определить по уравнению [2, 7]: $G_s = I \times \tau^2$, где τ — напряжение сдвига, I — податливость, обусловленная первой разностью нормальных напряжений и равная для ньютоновских растворов

$$I = 0.4 M_2 (c_2 RT)^{-1} (1 - \eta_0 / \eta)^2,$$

где c_2 , M_2 — концентрация и молекулярная масса полимера, η_0 и η — вязкости растворителя и раствора.

Первые расчеты запасенной энергии вблизи T_ϕ были сделаны Филипповым и Фер Стрэйтом [2] для системы «ПС — декалин». Они показали, что при $\Delta T \sim 5$ К, $\tau = 3 \times 10^3$ дин/см², $I \sim 10^{-3}$ см³/дин, $\chi = 0.5$ и $\phi_2 = 0.03$ запасенная энергия $G_s \sim 2 \times 10^{-4}$ кал/см³, что по порядку величины совпадает с изменением энергии смешения $\Delta G' \sim 5 \times 10^{-4}$ кал/см³, необходимой для данного изменения T_ϕ раствора. В работе [8] для системы «ПС — ди-(2-этилгексилфталат)» рассчитаны концентрационные зависимости G_s и $\Delta G'$, соответствующей изменению T_ϕ при течении. Обнаружено хорошее совпадение этих величин. Следовательно, изменение растворимости компонентов в механическом поле действительно может быть обусловлено энергией, запасаемой растворами при течении.

Авторы [9] обнаружили для системы «ПС — диоктилфталат», что зависимость нормальных напряжений, определяющих величину G_s , от концентрации полимера описывается кривой с максимумом при постоянном τ . Чистый растворитель ведет себя как ньютоновская жидкость, поэтому нормальные напряжения равны нулю. Добавление полимера придает растворам эластические свойства, что приводит к возникновению нормальных напряжений при сдвиговом деформировании. При больших концентрациях полимера образовавшаяся флуктуационная сетка зацеплений препятствует эластической деформации цепей в сдвиговом поле, что приводит к уменьшению нормальных напряжений. Именно экстремальным характером зависимости G_s — с авторы [9] объясняют обнаруженный ими факт, что зависимость ΔT — с тоже описывается кривой с максимумом.

Авторы [9], используя соотношение Маруччи [10] между эластичностью раствора и G_s , получили уравнение для критической точки в сдвиговом поле:

$$-1/(1 - \varphi_2)^2 + 2\chi - aV_1/RT = 0.$$

Из сопоставления с известным уравнением (для $\gamma = 0$)

$$-1/(1 - \varphi_2)^2 + 2\chi = 0,$$

где a — коэффициент, связывающий G_s с объемной долей полимера, V_1 — парциальный молярный объем растворителя), следует, что параметр взаимодействия между компонентами в текущем растворе $\chi = \chi_0 + aV_1/2RT$. Авторы [9] полагают, что концентрация критической точки не изменяется при течении, но параметр взаимодействия сдвигается на величину $\Delta\chi = aV_1/2RT$. Следовательно, пограничные кривые при механическом воздействии должны смещаться вдоль оси χ (или T) параллельно пограничным кривым для невозмущенной системы. Экспериментально определенные величины ΔT растворов ПС в диоктилфталате от 3 до 28 К были предсказаны [9] с погрешностью ± 3 К. Однако следует отметить, что экспериментальные пограничные кривые с увеличением τ смещаются по оси T непараллельно.

Вольф с сотр. [5, 6] рассчитал ряд пограничных кривых с привлечением представлений о запасенной энергии и показал, что в общем случае можно ожидать как ухудшения, так и улучшения растворимости компонентов в механическом поле. Все определяется соотношением концентрационных зависимостей ΔG_γ , ΔG , G_s (рис. 4.1).

Для растворов полимера с малой M концентрация максимума G_s больше критической $\varphi_{2кр}$. В этом случае увеличивающийся с концентрацией вклад G_s в ΔG системы может привести к изменению формы кривой $\Delta G - \varphi_2$, что будет отвечать гомогенизации системы при течении. Для растворов полимера с большой M концентрации максимума G_s и $\varphi_{2кр}$ становятся сопоставимыми. В этом случае гомогенная система, для которой кривая $\Delta G - \varphi_2$ вогнута книзу (что отвечает термодинамически устойчивому состоянию), в механическом поле расслаивается на две фазы, так как на кривой $\Delta G - \varphi_2$ появляются экстремумы. Согласно расчетам Вольфа с сотр., при определенных τ растворы полимеров могут

расслаиваться на три сосуществующие фазы, и он вводит эвлитическую точку, в которой пересекаются две бинадали, образующиеся при деформировании исходной, отвечающей невозмущенной полем системе.

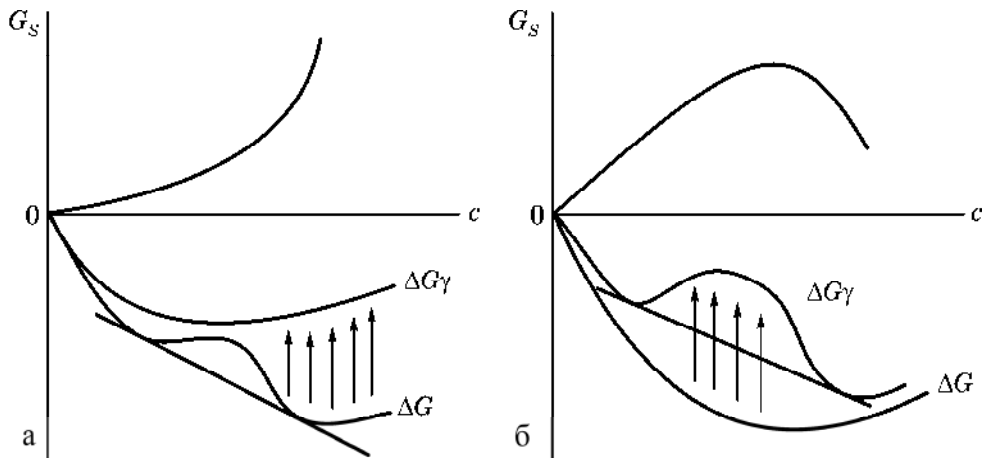


Рис. 4.1

Концентрационные зависимости ΔG , ΔG_γ , G_s :

a — гомогенизация системы при течении; *б* — фазовое разделение системы при течении (пояснения в тексте).

В работах [11, 12] изменение свободной энергии смешения при течении связывают с уменьшением гибкости цепи при деформировании. Авторы [12] ввели в уравнение Флори [13] для f — доли гибких связей в макромолекуле — параметр «А», отражающий работу внешнего механического поля по растяжению макромолекулы:

$$f = \frac{(z-2)\exp(-\epsilon/RT - A)}{1 + (z-2)\exp(-\epsilon/RT - A)}, \quad (4.1)$$

где z — координационное число в модели квазирешетки; ϵ — разность свободных энергий гибкой и жесткой конформации макромолекулы; $A = Fl/(kT)$, где F — растягивающая сила, приложенная к сегменту длиной l ; k — постоянная Больцмана. Авторы [12] показали, что изотропный раствор при наложении механического поля может становиться анизотропным. Следует отметить, что этот подход не предусматривает улучшения смешиваемости компонентов при течении, обнаруженном экспериментально.

Джилберт и Мак-Хью [11] проанализировали два последних приближения, используя уравнение (4.1) с условием, что Fl представляет собой увеличение свободной энергии, связанное с перемещением сегментов макромолекул с характеристической длиной l . В этом случае свободную энергию системы полугибких цепей в текущем растворе, содержащем n_2 полимерных молекул и n_1 молекул растворителя они представили как:

$$\Delta G = kTn_2\{(x-1) - \ln(xz/2) + (x-2)[f\ln f + (1-f)\ln(1-f) - f\ln(z-2)]\} + n_2\{f(x-2)(\epsilon + Fl)\} + kT\{n_1\ln\phi_1 + n_2\ln\phi_2 + \chi x n_2\phi_1\}, \quad (4.2)$$

где x — число сегментов длиной l в макромолекуле. Из уравнений (4.1) и (4.2) получено выражение для свободной энергии смешения ΔG , дифференцированием которого рассчитаны химические потенциалы компонентов и изменение свободной энергии на моль полимера при течении:

$$\Delta G_f = RT(x-2)\ln[(1-f)(z-1)]. \quad (4.3)$$

Авторы [11] показали, что применение уравнения (4.3) для расчета бинодали возможно только в том случае, если после фазового распада макромолекулы в концентрированной фазе более выпрямлены, чем в разбавленной.

Анализируя приближение запасенной энергии, Джилберт и Мак-Хью получили выражение для энергии смешения текущего раствора

$$\Delta G_f = RT\{N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + \chi x N_2 \phi_1 - N_2 [\ln(x/2) + \ln z - \ln(z-1) + (x-1)\ln(z/e - 1/e)]\} + N_2 G_s,$$

где N_1 и N_2 — числа молей растворителя и полимера; G_s — отражает изменение свободной энергии при растяжении одного моля макромолекул. Следует отметить, что выражения для G_s в работе [11] основаны на свойствах раствора, а не отдельных макромолекул. При $G_s' = G_s$ (индекс ' относится к более концентрированной фазе) никакого сдвига бинодали наблюдаться не должно. Из полученного в работе [11] соотношения

$$G_s' - G_s = RT(x-2)\ln[(1-f)/(1-f)]$$

следует, что приближения понижения гибкости цепей и запасенной энергии идентичны, если G_s интерпретируется как свободная энергия перехода «клубок — растянутая цепь». При этом двухфазная область становится шире, как только жесткость макромолекул в концентрированной фазе возрастает, и бинодаль сдвигается к более высоким температурам с ростом $(1-f)/(1-f)$, критическая концентрация уменьшается при течении, что согласуется с экспериментом.

Теоретическому рассмотрению жидкостного расслаивания растворов полимеров в механическом поле посвящены также работы [14–17].

4.2. Кристаллическое разделение фаз

Одной из первых работ, посвященных рассмотрению кристаллизации полимеров при деформировании, является работа Флори [18], который рассчитал зависимость между температурой плавления и степенью вытягивания редко сшитого полимера:

$$1/T_{\text{пл}}^{\circ} - 1/T_{\text{пл}} = (R/\Delta H_{\text{пл}})[\lambda(6/\pi m)^{1/2} - \lambda^2/2m - 1/\lambda m],$$

где $T_{\text{пл}}$ — равновесная температура плавления недеформированного полимера; λ — кратность вытяжки; $\Delta H_{\text{пл}}$ — энтальпия плавления одного моля статистических сегментов; m — число статистических сегментов между узлами сшивки. Это уравнение при небольших λ дает завышенные значения $T_{\text{пл}}$, поскольку при выводе его предполагалось, что кристаллы растут лишь в направлении растяжения.

Кригбаум и Роу [19] предложили следующее соотношение между деформацией и температурой плавления:

$$1/T_{\text{пл}}^{\circ} - 1/T_{\text{пл}} = (R/2\Delta H_{\text{пл}})m[\lambda^2 + 2/\lambda - 3].$$

Хотя это уравнение позволяет получить значение равновесной $T_{\text{пл}}$ и для недеформированных образцов, сами авторы [103] признают, что наилучшее соответствие с экспериментальными данными в широкой области значений λ дает уравнение Флори.

Повышение температуры плавления при растяжении Флори [18] объясняется уменьшением энтропии полимера на величину ориентационной энтропии $\Delta S_{\text{ор}}$. По этой же причине, согласно Йе [20, 21], происходит увеличение скорости и температуры кристаллизации при течении. Им были сопоставлены следующие соотношения:

1. Для температуры плавления: $T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/\Delta S_{\text{пл}}$ (в статике), $T_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{пл}}/(\Delta S_{\text{пл}} - I\Delta S_{\text{ор}}I)$ (при сдвиге), где $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta S_{\text{пл}}$ — удельные энтальпия и энтропия плавления.
2. Для скорости нуклеации N :

$$N_{\gamma>0}/N_{\gamma=0} = \exp\{-(B/RT)[1/\Delta g - 1/(\Delta g + I\Delta S_{\text{ор}}I)]\},$$

где Δg — свободная энергия образования зародышей; B — постоянная величина.

Из уравнений следует, что при увеличении скорости сдвига и, следовательно, $\Delta S_{\text{ор}}$, увеличивается скорость нуклеации и повышается температура плавления. Уменьшение энтропии полимера, вызванное ориентацией макромолекул при течении, было рассчитано [3, 6] для системы «полиэтилен — ксилол» по уравнению $I\Delta S_{\text{ор}}I = \Delta S_{\text{пл}}/(1 + T_{\text{пл}}/\Delta T)$, где ΔT — изменение температуры кристаллизации полимера, вызванное течением. Полученные значения $\Delta S_{\text{ор}}$ по порядку величины совпадают с данными, приведенными в работе [22] для системы «поликапроамид — капролактam». Концентрационная зависимость $\Delta S_{\text{ор}}$ описывается кривой с максимумом, что свидетельствует об экстремальной зависимости коэффициента молекулярного растяжения, связанного с $\Delta S_{\text{ор}}$ [23, 24]. Действительно, в разбавленных растворах полимерные цепи изолированы и могут изменять свои конформации при течении, практически не взаимодействуя друг с другом, поэтому не следует ожидать существенного влияния механического поля на фазовое поведение системы. С увеличением концентрации полимера в растворах образуется флуктуационная сетка зацеплений, которая еще не затрудняет протекания ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико, что приводит к увеличению вязкости, и гидродинамическое поле существенно влияет на температуры фазового перехода. При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки препятствует протеканию ориентационных процессов. Это ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. О снижении молекулярной ориентации в расплаве полиэтилена в результате образования пространственной сетки говорится в работе [25]. Чем больше скорость сдвига, тем при меньших концентрациях образуется флуктуационная сетка зацеплений. Поэтому максимум $\Delta S_{\text{ор}}$ сдвигается в область меньших концентраций полимера.

Заключение

В растворах полимеров механическое воздействие (деформации сдвига, растяжения) приводит к изменению конформаций макромолекул, их агрегированию и в итоге к фазовому распаду систем. В некоторых случаях, наоборот, гидродинамическое поле улучшает взаимную растворимость компонентов. Это проявляется в смещении пограничных кривых и во многом определяется разностью величин поверхностных энергий компонентов σ_{12} . Из таблицы 4.1 следует, что при $\sigma_{12} > 10^{-2}$ Дж/м² смешиваемость компонентов при течении ухудшается, а при $\sigma_{12} < 10^{-4}$ Дж/м² — улучшается, так как при малых σ_{12} энергии механического поля достаточно для разрушения зародышей новых фаз.

Таблица 4.1

Величины σ_{12} и влияние деформации сдвига на взаимную растворимость компонентов

Система	$\sigma_{12} \cdot 10^3$, Дж/м ² (293 К)	Растворимость в механическом поле
ПС — диоктилфталат	12.8	уменьшается
ПС — декалин	15.3	уменьшается
ПС — циклогексан	20.2	уменьшается
ПММА — бутанол	30.5	уменьшается
ПЭО — вода	32.0 (363 К)	уменьшается
ДАЦ — ацетон — вода	0.3	улучшается
ПС — этилцеллюлоза — бензол	0.01	улучшается
ПДМС — метилэтилкетон	0.2	улучшается

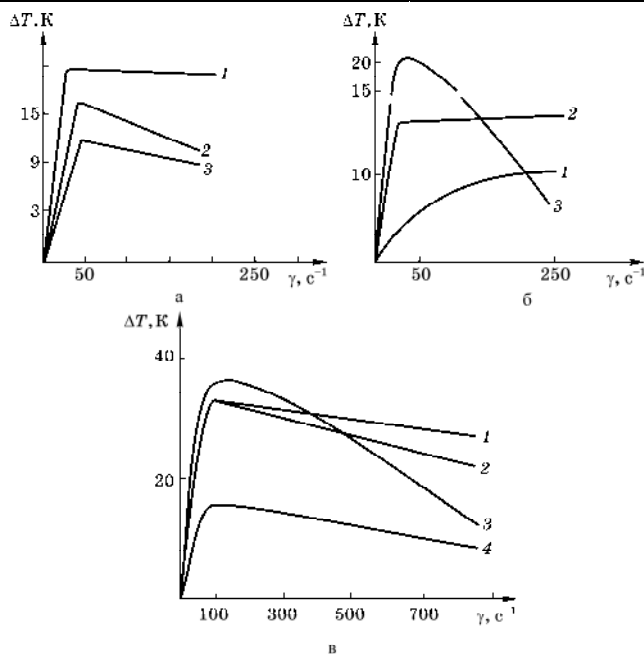


Рис. 4.2

Зависимости ΔT от γ для систем:

a — «ЭГ — ППГ», $c = 1.1$ (1), 3.51 (2), 5.42% ПЭГ (3); *б* — «ПЭ — п-ксилол», $c = 10.0$ (1), 30.0 (2), 40.0% (3); *в* — «ПС — ди(2-этилгексил)фталат», $c = 7.0$ (1), 4.6 (2), 2.8 (3), 1.0 г/дл (4).

Для систем с кристаллическим разделением фаз улучшения растворимости компонентов при течении не обнаружено. Механическое воздействие приводит только к повышению $T_{пл}$ полимера в расплаве и растворах. Повышение $T_{пл}$ обусловлено уменьшением энтропии системы вследствие разворачивания и ориентации макромолекул. Влияние механического поля сказывается на кристаллизации уже низкомолекулярных веществ с молекулярными массами $M \sim 10^2$ и увеличивается с ростом M растворенного вещества. В системах с жидкостным расслаиванием сдвиговое поле проявляется в изменении $T_{ф}$ растворов полимеров, M которых больше 10^4 – 10^5 .

Зависимость ΔT от скорости (напряжения) сдвига описывается кривыми с максимумами (рис. 4.2). Это не зависит от типа фазового разделения и связано с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: разворачивания макромолекул и их ориентации при течении, что способствует фазовому разделению, и разрушения механическим полем при высоких скоростях сдвига зародышей новой фазы, что препятствует разделению фаз.

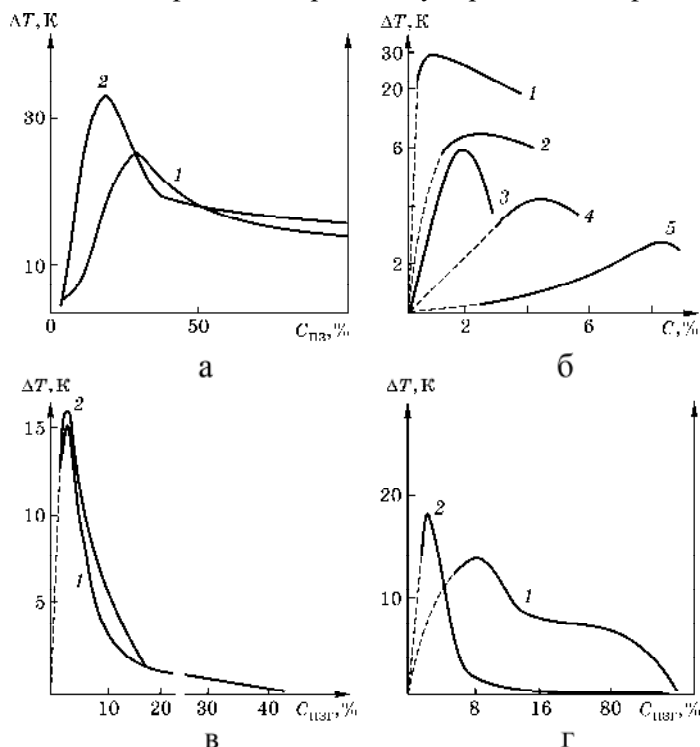


Рис. 4.3

Концентрационные зависимости $|\Delta T|$ для систем:

а — «ПЭ ($M = 2.3 \cdot 10^5$) — ксилол», $\gamma = 47$ (1) и 246 c^{-1} (2); б — 1 — $\gamma = 9.5 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$, «ПЭО ($4.0 \cdot 10^4$) — вода», 2 — $\gamma = 246 \text{ c}^{-1}$, «ПС ($3.3 \cdot 10^6$) — ди(2-этилгексил)фталат», 3 — $\gamma = 3 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, «ПММА ($9.9 \cdot 10^4$) — бутанол», 4 — $\gamma = 2.1 \cdot 10^4 \text{ c}^{-1}$, «ПС ($3.3 \cdot 10^6$) — циклогексан», 5 — $\gamma = 170 \text{ c}^{-1}$, «АЦ ($6.9 \cdot 10^4$) — ацетон/вода (1.6/1.0)»; в — $\gamma = 248$ (1) и 47 c^{-1} (2), «ПЭГ (800) — ППГ (3100)»; г — $\gamma = 248 \text{ c}^{-1}$, «ПЭГ ($3.3 \cdot 10^4$) — глицерин/вода (8/2)» (2), $\gamma = 248 \text{ c}^{-1}$, «ПЭГ ($1.8 \cdot 10^3$) — глицерин/вода (9/1)» (1).

Воздействие гидродинамического поля на T_{ϕ} в зависимости от концентрации носит экстремальный характер (рис. 4.3). Максимальный эффект проявляется в области умеренно-концентрированных растворов. Это справедливо при жидкостном и кристаллическом разделении фаз, и при гелеобразовании, и связано с экстремальной концентрационной зависимостью нормальных напряжений, возникающих при течении.

Для ряда систем с жидкостным расслаиванием обнаружена инверсия влияния механического поля на взаимную растворимость компонентов в зависимости от концентрации, M полимера и скорости сдвига.

Эти данные позволяют предложить следующий механизм влияния сдвигового поля на фазовое разделение растворов полимеров. В разбавленных растворах с концентрацией $c < 1/[\eta]$ полимерные цепи изолированы и могут изменять при течении свои конформации, практически не взаимодействуя друг с другом. При ухудшении термодинамического качества растворителя вследствие изменения температуры макромолекулы могут образовывать ассоциаты, но эти образования непрочны и легко разрушаются механическим полем, что приводит к улучшению взаимной растворимости компонентов при течении, т. е. к смещению бинодали ($\Delta T < 0$ для систем с ВКТР). С увеличением концентрации полимера в растворах образуется флуктуационная сетка зацеплений, которая еще не затрудняет протекания ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико, гидродинамическое поле существенно влияет на величины температур фазового разделения и $\Delta T > 0$. При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки препятствует протеканию ориентационных процессов. Это ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы, следовательно величина ΔT уменьшается. Увеличение τ и M полимера благоприятствует образованию флуктуационной сетки, поэтому концентрация точки инверсии c_i и концентрация максимума ΔT уменьшаются с ростом этих параметров.

В данной главе не рассмотрены возможные явления деструкции макромолекул, реализующиеся в растворах полимеров при очень высоких скоростях и напряжениях деформирования [26–31].

ГЛАВА 5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВ, ВЫЗВАННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

5.1. Экспериментальные данные

5.1.1. Системы с аморфным разделением фаз

Первое сообщение об улучшении совместимости компонентов в полимерной смеси при течении опубликовано в работе [1] для системы с НКТР: «ПС — поливинилметилвый эфир (ПВМЭ)». Используя вискозиметрический метод для определения температур фазового разделения, авторы [1] показали, что сдвиговое поле приводит к повышению T_{ϕ} на 2–7 К, т. е. к расширению гомогенной области. Величина смещения пограничной кривой (ΔT) зависит от эластической энергии G_s , запасаемой системой при течении, которая, согласно работе [2], связана с первой разностью нормальных напряжений (N_1):

$$G_s = (3/2)kT[\sum n_i(r^2 - r_o^2)/r_{oi}^2] = (N_1/2) = J\tau^2,$$

где G_s — энергия, запасаемая единицей объема системы; r , r_0 — длина сегментов при течении и в статических условиях; n_i — число i -х сегментов; J — податливость; τ — напряжение сдвига. Авторы [1] показали, что, варьируя N_1 , можно построить семейство фазовых диаграмм данной системы.

Позже для этой же системы было показано [3, 4], что растягивающее течение со скоростью деформирования 0.5–3.0 с⁻¹ также вызывает гомогенизацию смеси, что проявляется в исчезновении мутности. Прозрачность появляется не мгновенно, а после определенного времени деформирования, зависящего от скорости растяжения и температуры. Просветление системы наблюдается в области наибольшего растяжения. Достигнутое повышение T_{ϕ} составило более 10 К. После прекращения течения фазовое разделение восстанавливалось за 20–120 с в зависимости от температуры и предварительно приложенной скорости растяжения. Давление, вызывающее гомогенизацию, составляло 100–200 МПа. Повышение T_{ϕ} было обнаружено и при сдвиговом течении.

Индукцированное растягивающим и сдвиговым течением фазовое разделение смеси ПС — ПВМЭ при температурах на 4–40 К ниже температур бинодали, определенной в статических условиях, впервые обнаружено в работе [4]. Фазовое разделение происходило тогда, когда нормальные напряжения превышали критическую величину ~ 30 МПа. Появление гетерогенных областей ниже бинодали с НКТР для растворов полимеров в сдвиговом поле было предсказано Вольфом с сотр. [5]. Авторы работы [4] полагают, что деформирование системы приводит к двум процессам: к уменьшению конформационных степеней свободы макромолекул и, следовательно, к уменьшению энтропии смешения, что вызывает ухудшение смешиваемости компонентов; к увеличению числа контактов, обусловленных специфическими взаимодействиями между макромолекулами, что вызывает улучшение совместимости компонентов из-за уменьшения энтальпии смешения. Энтальпийный вклад преобладает при малых

деформациях и высоких температурах, а энтропийный — при высоких деформациях и низких температурах. С увеличением вязкости смесей энтропийный вклад больше.

Авторы работы [6] также обнаружили улучшение растворимости компонентов в смеси «ПС — ПБМЭ» при течении между параллельными дисками со скоростью деформирования $\dot{\gamma} = 0.16 \text{ с}^{-1}$. При этом смещение фазовой диаграммы в область более высоких температур увеличивалось с ростом напряжения сдвига от 30 до 1000 Па. Путем изучения флуоресценции было показано [5], что механическое поле разрушает двухфазные домены, что в итоге приводит к смешению на молекулярном уровне. Размер флуктуаций концентраций уменьшается постепенно с $\dot{\gamma}$.

Три системы с НКТР («сополимер этилена и винилацетата — хлорированный ПЭ», «полиизобутилацетат — хлорированный ПЭ», «ПС — ПБМЭ») были изучены в работе [7], где показано, что в зависимости от интенсивности сдвиговое поле может приводить как к снижению, так и к повышению НКТР. При низких скоростях деформирования $T_{\text{ф}}$ уменьшается, при высоких ($\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{\text{кр}}$) — увеличивается и величина $\Delta T \sim 30 \text{ К}$. Авторы работы [8] полагают, что механическое поле разрушает надмолекулярные образования, и имеется критическое значение напряжения сдвига $\tau_{\text{кр}}$, необходимое для гомогенизации смеси.

Существенное понижение НКТР ($\Delta T \sim 40 \text{ К}$) при малых $\dot{\gamma} = 1.5\text{--}4 \text{ с}^{-1}$ для системы «ПС — ПБМЭ» обнаружено в работе [9], авторы которой полагают, что критическим параметром расслаивания является не $\dot{\gamma}$, а произведение $(\dot{\gamma}\tau)$, определяющее скорость подвода энергии к единице объема смеси. При 353 К $(\dot{\gamma}\tau)$, необходимое для фазового разделения, больше 30 кПа/с. Вызванное сдвигом фазовое разделение происходит по спиновальному механизму. Однако эти же авторы в другой работе [10] приводят данные об улучшении смешиваемости компонентов системы «ПС — ПБМЭ» при сдвиговом течении. Увеличение $T_{\text{ф}}$ выше статической температуры спинодали ΔT связано со скоростью сдвига $\dot{\gamma}$: $\Delta T/T_{\text{ф}} = (0.015 \pm 0.002) \dot{\gamma}'$.

Дуглас [11] полагает, что в системе «ПС — ПБМЭ» $T_{\text{ф}}$ изменяется только в направлении течения, при этом $\Delta T \sim \dot{\gamma}^{8/15}$. В направлении, перпендикулярном течению, $T_{\text{ф}}$ не изменяется. Таким образом, в смесях не должно быть значительного смещения $T_{\text{ф}}$.

В работе [12] измерена вязкость и светорассеяние смесей ПММА с сополимером стирола и акрилонитрила (система с НКТР). Было обнаружено, что белые «молочные» пленки становились прозрачными при высоких $\dot{\gamma}$, т. е. наблюдалось повышение НКТР. Для $\Delta T \sim 32 \text{ К}$ гомогенизация реализуется при критическом $\tau_{\text{кр}} = (0.8\text{--}1.0)10^5 \text{ Па}$. По реологическим данным этот переход имеет место при несколько больших $\tau_{\text{кр}}$, чем по данным помутнения. После прекращения деформирования смеси становились гетерогенными со структурой, отвечающей спиновальному распаду.

Хашимото с сотр. [13, 14] изучили с помощью неупругого рассеяния света молекулярный механизм гомогенизации системы полибутилен — сополимер стирола с бутиленом (ВКТР более 400°C), вызванный одноосным сжатием. Авторы показали, что размер флуктуаций концентрации в направлении, парал-

лельном оси сжатия, уменьшается, а в перпендикулярном направлении — увеличивается. В целом механическое воздействие приводит к уменьшению флуктуаций концентрации, и мутные пленки становятся прозрачными. Система с ВКТР («полистирол — полиизобутилен») была изучена и в работе [15], в которой авторы также обнаружили гомогенизацию смесей в сдвиговом поле. Улучшение совместимости обнаружено и для системы «сополимер стирола — акрилонитрил-поликарбонат» при очень высоких $\dot{\gamma} \sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ [16].

Ухудшение взаимной растворимости компонентов в полимерных смесях в сдвиговом поле обнаружено в работах [17–19]. Спинодальный распад, вызванный растяжением пленок ПС — дейтерированный ПС, был изучен методом рассеяния нейтронов в работе [20]. Этому же вопросу посвящены работы [21–29].

5.1.2. Системы с кристаллическим разделением фаз

Смеси двух кристаллических полимеров ПП и ПЭ были изучены в работах [30–34]. Для системы «ПП — ПЭВП» был обнаружен эффект разрушения кристаллической фазы полиэтилена (при его концентрации меньше 30%) в результате больших пластических деформаций. Авторы [30] связывают этот эффект с резким уменьшением размеров сферолитов ПЭВП. При этом происходит и аморфизация ПП. Обработка в аналогичных условиях ПЭВП к существенно измельчению кристаллитов не приводит. Кристаллизация, морфология и совместимость ПП в расплаве линейного ПЭНП в статических условиях изучена авторами работы [31–33]. Было обнаружено уменьшение частоты нуклеации и скорости роста сферолитов ПП в смесях, что авторы связывают с возможностью совместимости этих полимеров в определенном диапазоне температур и составов. Авторы работы [34] наблюдали вызванную напряжением сдвига структуру шиш — кеаб для ПП и ориентированные ламели ПЭНП. В работах [35–37] изучено влияния деформирования на структуру смесей «полистирол — ПЭ» [35], «поли-ε-капролактон — ПВХ» и «поли-ε-капролактон — сополимер стирола с акрилонитрилом» [36], «полибутилентерефталат — сополимер этилена с метилакрилатом» [37].

Авторами [38] методом РСА изучена структура полимерных смесей («ПП — ПЭВП»), подвергнутых пластическому течению на аппаратуре типа наковален Бриджмена в диапазоне давлений 1–4 ГПа и углах сдвига 100–150°. Обнаружено разрушение кристаллитов при пластическом течении, т. е. структурная гомогенизация, которая определяется величиной сдвиговых деформаций. Следует отметить, что фазовые диаграммы этих систем не были построены.

В работах [39, 40] приводятся результаты исследования фазового поведения смесей ПЭО ($M = 4.1 \times 10^6$) с ПЭГ (M : 2×10^3 и 6×10^3). Были определены концентрационные зависимости $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кр}}$ полиэфиров и их смесей. Обнаружено, что $T_{\text{пл}}$ выше $T_{\text{кр}}$, что обусловлено релаксационным характером процессов плавления и кристаллизации. Увеличение содержания низкомолекулярного ПЭГ приводит к понижению $T_{\text{пл}}$ смеси. Рассчитанные термодинамические параметры взаимодействия между компонентами χ оказались меньше критического значения $\chi_{\text{крит}}$, что свидетельствует о совместимости полиэфиров в рас-

плаве. Полученные результаты согласуются с данными о χ системы ПЭГ ($M = 2 \cdot 10^3$) — ПЭГ ($M = 4 \cdot 10^4$) [41].

На рисунке 5.1 приведены пограничные кривые системы «ПЭГ ($M = 6 \times 10^3$) — ПЭО ($M = 4.1 \times 10^6$)», определенные в статических условиях и в сдвиговом поле [39].

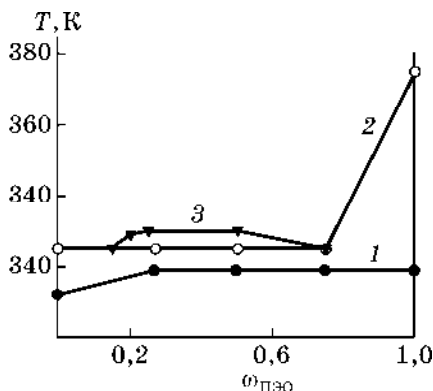


Рис. 5.1

Концентрационные зависимости $T_{\text{кр}}$ системы «ПЭГ — ПЭО» в статических условиях (1) и в сдвиговом поле (2). 3 — бинодаль. Скорость сдвига 700 c^{-1}

Видно, что деформирование приводит к существенному повышению $T_{\text{кр}}$ полиэфиров и их смесей. Наибольшее повышение $T_{\text{кр}}$ наблюдается для ПЭО, что обусловлено его большой молекулярной массой и вязкостью. Добавление низкомолекулярного ПЭГ к ПЭО приводит к уменьшению вязкости системы и к ослаблению влияния механического поля на процесс кристаллизации. Повышение $T_{\text{кр}}$ полимеров при деформировании обусловлено разворачиванием макромолекулярных клубков и ориентации цепей по направлению течения. Деформирование приводит и к качественному изменению пограничной кривой: в диапазоне составов $0.2 < \omega_{\text{ПЭО}} < 0.7$ появляется горизонтальный участок. Такого рода кривые типичны для систем, в которых наряду с кристаллическим разделением фаз реализуется и аморфное расслаивание [42, 43]. Аморфное расслаивание деформируемых смесей, предшествующее кристаллическому разделению фаз, было доказано методами ДТА и вискозиметрии. Следовательно, сдвиговое поле приводит не только к повышению $T_{\text{кр}}$ полиэфиров, но и вызывает аморфное расслаивание данных систем с последующей кристаллизацией образующихся сосуществующих фаз. Изменение формы кривой ликвидуса свидетельствует о том, что при деформировании системы бинодаль смещается в область высоких температур в большей степени, чем кривая ликвидуса.

В работе [44] изучена в условиях деформирования термодинамическая совместимость трех образцов полиэфиров ПЭГ с $M_n = 2 \times 10^3$, ПЭО-1 с $M_n = 2 \times 10^4$, ПЭО с $M_n = 3.5 \times 10^6$ с ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$), температура стеклования которого выше температуры плавления полиэфиров. Исследованию фазового состояния смесей ПЭО с ПММА посвящен ряд работ [45–57]. Сведения о фазовом состоянии данной системы противоречивы. Одни авторы обнаруживают фазовое разделение аморфных смесей расплава ПЭО и ПММА [56, 57], другие авторы полагают, что эти компоненты совместимы в расплаве [45–57].

На рисунке 5.2 приведены результаты исследования процессов кристаллизации и стеклования в системе «ПЭО — ПММА» в статических условиях и в сдвиговом поле.

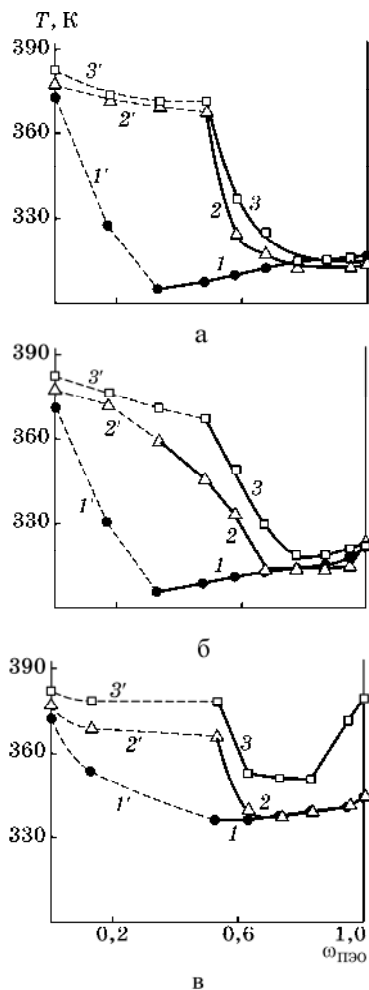


Рис. 5.2

Концентрационные зависимости $T_{\text{кр}}$ (1–3) и T_g (1'–3') систем «ПЭО ($M = 2 \times 10^3$) — ПММА» (a), «ПЭО ($M = 2 \times 10^4$) — ПММА» (б) и «ПЭО ($M = 3.5 \times 10^6$) — ПММА» (в). Скорость сдвига 0 (1, 1'), 30 (2, 2') и 150 s^{-1} (3, 3'); τ (Па) — напряжение сдвига при $T_{\text{кр}}$ смесей

При охлаждении смесей, обогащенных ПЭО, происходит кристаллическое разделение фаз. Понижение $T_{\text{кр}}$ ПЭО при уменьшении его содержания в смеси сопровождается уменьшением его степени кристалличности, рассчитанной по данным РСА и ДСК. Это свидетельствует о разупорядочении кристаллической фазы ПЭО в результате диполь-дипольного взаимодействия между $\text{C}=\text{O}$ группами ПММА и $\text{C}-\text{O}$ группами ПЭО, а также за счет образования водородных связей между концевыми группами $-\text{OH}$ низкомолекулярных образцов ПЭО и кислородом карбонильных групп макромолекул ПММА [52].

Было обнаружено, что смеси с $\omega_{\text{ПЭО}} < 0.35$ не кристаллизуются при охлаждении до $T = 273$ К, что обусловлено стеклованием систем. Аналогичное явление обнаружено для системы «ПЭГ — полисульфон» [58]. Кривые 1' на рисунке 5.2, построенные по литературным данным [52], описывают концентрационную зависимость температуры стеклования T_c в данных системах. Таким образом, аморфное расслаивание данной системы при охлаждении не было обнаружено. Аморфного расслаивания не было обнаружено в работе [59] и для смесей ПЭО с другим полярным полимером ПВХ, обладающим, как и ПММА, высокой температурой стеклования. Авторы [59] объясняют совместимость ПЭО с ПВХ донорно-акцепторным взаимодействием между атомами хлора (акцепторами электронов) ПВХ и атомами кислорода (донорами электронов) ПЭО.

Для разделения процессов кристаллизации и стеклования в механическом поле смесей, обогащенных ПММА, авторы [44] использовали методы: оптический, вискозиметрический, ДСК, РСА и поляризационной микроскопии. Определенные T_c и $T_{\text{кр}}$ смесей в статических и динамических условиях приведены на рисунке 5.2. Смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного ПЭО с ПММА ведут себя в механическом поле различно. При добавлении высокомолекулярного ПММА к низкомолекулярному ПЭО увеличивается вязкость систем и возрастает напряжение сдвига τ при ее деформировании с постоянной скоростью. Рост вязкости и τ вызывает усиление ориентирующего действия механического поля, что приводит к уменьшению энтропии системы и повышению $T_{\text{кр}}$. Для смесей с большим содержанием ПММА ($\omega_{\text{ПММА}} > 0.65$) обнаружено повышение T_c при деформировании, т. е. эффект механического стеклования. Кристаллическое разделение фаз в этих смесях при деформировании не происходит.

Добавление ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$) к высокомолекулярному ПЭО-3 приводит к уменьшению вязкости системы. В результате уменьшается ориентирующее действие механического поля и понижается $T_{\text{кр}}$. При дальнейшем увеличении содержания ПММА в смеси с ПЭО система приближается к области температур и составов, в которой проявляется механическое стеклование. Следовательно, при приближении к этой области вязкость и напряжение сдвига возрастают. Это способствует увеличению ориентации макромолекул ПЭО и росту $T_{\text{кр}}$. Дальнейшее повышение содержания ПММА в смесях приводит к их механическому стеклованию в сдвиговом поле. В этом случае кристаллизации ПЭО при охлаждении не наблюдается.

Механическое поле приводит к увеличению параметра взаимодействия между полимерами χ , что свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами. В сдвиговом поле χ системы становится больше $\chi_{\text{крит}}$, это указывает на несовместимость полимеров в расплаве в условиях деформирования. В статических условиях $\chi < \chi_{\text{крит}}$.

Термодинамическая совместимость ПЭВД ($M_n = 3.4 \times 10^5$) с ПММА ($M_w = 2 \times 10^5$) изучена в работах [60, 61]. На рисунке 5.3 приведены пограничные кривые системы ПЭ — ПММА, определенные в статических условиях и при сдвиговом деформировании.

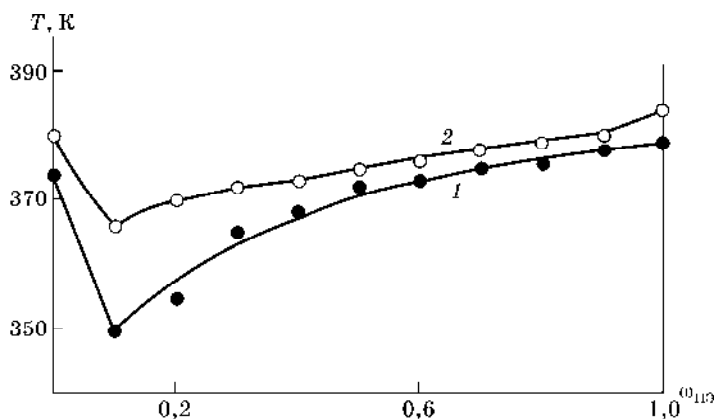


Рис. 5.3

Пограничные кривые системы «ПЭ ($M = 3.4 \times 10^5$) — ПММА» ($M = 2.0 \times 10^5$) в статических (1) и динамических (2) условиях. Скорость сдвига 150 с^{-1}

Увеличение доли аморфного ПММА в смесях приводит к уменьшению $T_{\text{кр}}$ ПЭ. Следует отметить, что в широком диапазоне составов понижение $T_{\text{кр}}$ ПЭ незначительно, что свидетельствует о плохом взаимодействии полимеров в расплаве. Это сопровождается также уменьшением энтальпии плавления и степени кристалличности ПЭ. Никакого фазового разделения не наблюдается для смесей с массовой долей $\omega_{\text{ПЭ}} < 0.1$ из-за стеклования ПММА, препятствующего кристаллизации ПЭ. Деформирование приводит к повышению $T_{\text{кр}}$ ПЭ в смесях в результате процессов ориентации макромолекул и к повышению T_c смесей вследствие механического стеклования. Ориентация макромолекул ПЭ вызывает увеличение степени кристалличности и энтальпии плавления ПЭ. Механическое воздействие приводит к ухудшению взаимодействия между ПЭ и ПММА, что проявляется в увеличении параметра χ .

Фазовые переходы в системе «полиэтиленгликоль — полипропиленгликоль» изучены в работе [62]. В диапазоне концентраций ПЭГ $15 < c < 80\%$ реализуется жидкостное расслаивание с верхней критической температурой растворения ВКТР = 355 К. Ниже температуры плавления ПЭГ ($T_{\text{пл}} = 310 \text{ К}$) наблюдается кристаллическое разделение фаз при концентрациях ПЭГ $c < 15\%$ и $c > 90\%$. На рисунке 5.4 приведены пограничные кривые системы «ПЭГ — ППГ», определенные при разных скоростях сдвига.

Сдвиговое поле существенно повышает температуры кристаллического разделения фаз $\Delta T \sim 10\text{--}16 \text{ К}$ ($\Delta T = T_{\text{ф}}^{\text{дин}} - T_{\text{ф}}^{\text{стат}}$). При этом зависимость $\Delta T(\gamma)$ экстремальна, а следовательно, экстремальна зависимость скорости кристаллизации от γ . Механическое поле приводит и к качественному изменению пограничной кривой: в области $0 < \omega_{\text{ПЭГ}} < 0.05$ появляется выпуклый участок. По-видимому, в данной системе при деформировании происходит аморфное расслаивание с последующей кристаллизацией выделившегося ПЭГ при дальнейшем охлаждении.

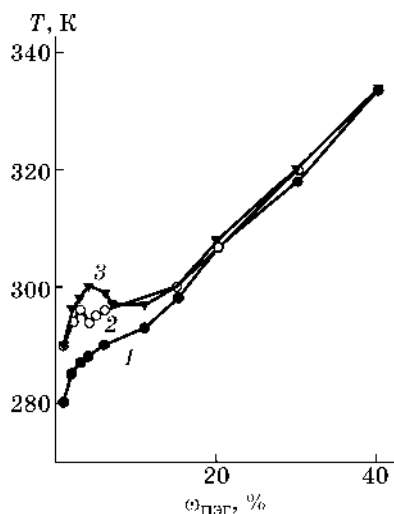


Рис. 5.4

Концентрационные зависимости T_f растворов ПЭГ в ППГ. Скорость сдвига 0 (1), 248 (2) и 47 с^{-1} (3)

Исследованию фазового состояния и структуры системы «ПЭО — ПВА» в статических условиях посвящены работы [63–65], авторы которых показали, что ПЭО и ПВА совместимы в расплавах, т. е. выше $T_{пл}$ ПЭО. В области высоких температур наблюдается аморфное расслаивание, т. е. данная система обладает НКТР.

Термодинамическая совместимость ПЭО с ПВА в деформируемых смесях изучена в работе [62]. Пограничные кривые системы, определенные в статических условиях и при разных скоростях сдвига, приведены на рисунке 5.5.

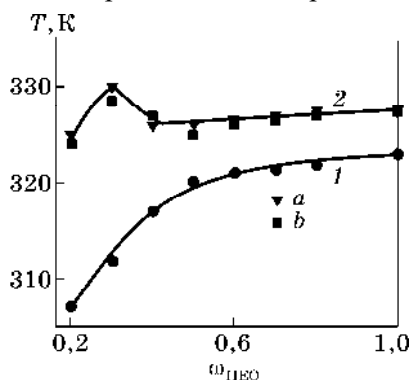


Рис. 5.5

Пограничные кривые системы ПЭО ($M = 3 \times 10^4$) — ПВА ($M = 1 \times 10^5$). Скорость сдвига 0 (1), 30 (2a) и 150 с^{-1} (2б)

Добавление ПВА к ПЭО вызывает существенное снижение его $T_{кр}$. Это свидетельствует о хорошем взаимодействии данных полимеров, что согласуется с литературными данными [63–65]. Сдвиговое поле существенно повышает температуры кристаллического разделения фаз ($\Delta T \sim 5\text{--}18 \text{ К}$). При этом меха-

ническое поле приводит и к качественному изменению пограничных кривых: в области $0.2 < \omega_{\text{ПЭО}} < 0.3$ появляется выпуклый кверху участок. Это может быть связано, как и для системы «ПЭГ — ППГ», с аморфным расслаиванием деформируемых расплавов с последующей кристаллизацией ПЭО при низких температурах. Механическое воздействие вызывает увеличение рассчитанного параметра χ , что свидетельствует об ухудшении термодинамической совместимости полимеров в деформируемых смесях. В диапазоне составов $0.2 < \omega_{\text{ПЭО}} < 0.3$ величина χ больше критического значения. Следовательно, в деформируемых смесях с данным содержанием ПЭО возможно аморфное расслаивание. В статических условиях величина χ меньше критического значения, что свидетельствует о совместимости компонентов в расплаве.

В работе [60] исследована термодинамическая совместимость ПЭНП с ПВА. Пограничные кривые системы «ПЭ — ПВА», определенные при разных скоростях сдвига, приведены на рисунке 5.6.

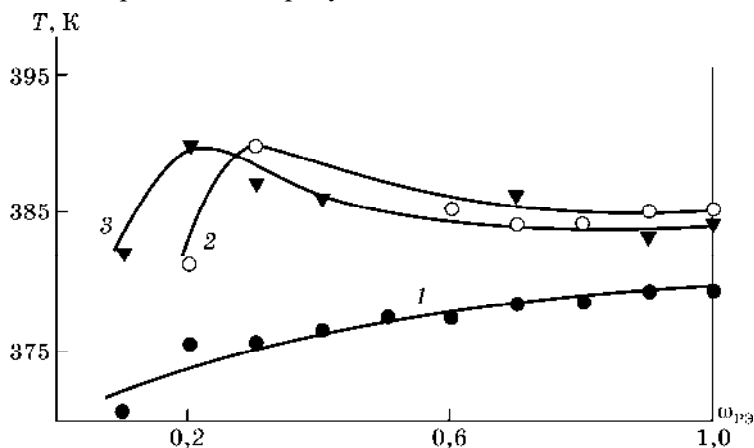


Рис. 5.6

Пограничные кривые системы «ПЭ ($M = 3.4 \times 10^5$) — ПВА ($M = 1 \times 10^5$)» в статических (1) и динамических (2, 3) условиях. Скорость сдвига 30 (3) и 150 с^{-1} (2)

Сдвиговое поле значительно повышает температуры фазового разделения. Зависимость ΔT от γ описывается кривой с максимумом. Это свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации ПЭ от γ , обусловленной двумя противоположно направленными процессами, описанными выше. Сдвиговое поле приводит к изменению формы пограничных кривых: появляется выпуклый кверху участок в диапазоне составов $0.2 < \omega_{\text{ПЭ}} < 0.4$. С увеличением скорости деформирования максимум сдвигается в область меньших концентраций кристаллизующегося полимера. При этом смеси с $\omega_{\text{ПЭ}} < 0.4$ после деформирования и охлаждения представляли собой две отдельные фазы, одна из которых (аморфная) была обогащена ПВА, другая состояла в основном из кристаллического ПЭ. Смеси с содержанием ПЭ $\omega_{\text{ПЭ}} > 0.4$, охлажденные после деформирования, представляли собой цельные таблетки, состоящие из ПВА и закристаллизовавшегося ПЭ. Это свидетельствует об аморфном расслаивании системы в сдвиговом поле. Механическое поле приводит к увеличению χ .

В сдвиговом поле в диапазоне концентраций $0.14 < \phi_{\text{ПЭ}} < 0.67$ χ становится больше критического значения. Это указывает на несовместимость полимеров в деформируемых расплавах.

Результаты исследования фазовых переходов в смесях кристаллизующихся полимеров обобщены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Влияние деформирования на фазовое поведение кристаллизующихся полимеров в смесях

Полимер 1	Полимер 2	M_1	M_2	$\gamma, \text{с}^{-1}$	Наблюдаемый эффект	Литература
ПЭГ	ППГ	800	3100	250	Повышение $T_{\text{кр}}$, изменение типа фазового перехода и формы пограничной кривой	62
ПЭО	ПВА	3×10^4	1×10^5	150	Повышение $T_{\text{кр}}$, изменение типа фазового перехода и формы пограничной кривой	62
ПЭО	ПЭГ	4.1×10^6	2×10^3	700	Повышение $T_{\text{кр}}$, изменение типа фазового перехода и формы пограничной кривой	39
ПЭО	ПВА	3.4×10^5	1×10^5	150	Повышение $T_{\text{кр}}$, изменение типа фазового перехода и формы пограничной кривой	60
ПЭО	ПММА	3.5×10^6	2×10^5	150	Повышение $T_{\text{кр}}$, механическое стеклование	44
ПЭО	ПММА	2×10^4	2×10^5	150	Повышение $T_{\text{кр}}$, механическое стеклование	44
ПЭГ	ПММА	2×10^3	2×10^5	150	Повышение $T_{\text{кр}}$, механическое стеклование	44
ПЭ	ПММА	3.4×10^5	2×10^5	150	Повышение $T_{\text{кр}}$, механическое стеклование	60

В отличие от растворов индивидуальных полимеров, для смесей, а также их растворов — систем, обладающих большой вязкостью и, следовательно, большими временами релаксации, обнаружены принципиально новые явления. Заслуживает внимания факт изменения формы кривых ликвидуса систем (см. табл. 5.1) в условиях деформирования, свидетельствующего о смене типа фазового распада: на кривой ликвидуса появляется максимум, типичный для систем с ВКТР. Последнее связано с принципом независимости кристаллического и аморфного разделения фаз, сформулированным Папковым. Обнаруженное явление изменения формы кривой ликвидуса при деформировании обусловлено тем, что в системах с содержанием кристаллического компонента 10–40% бинодаль смещается в область высоких температур в большей степени, чем кривая ликвидуса (рис. 5.7).

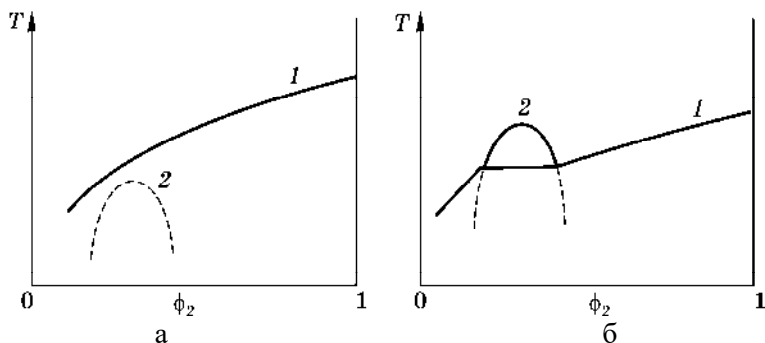


Рис. 5.7

Кривая ликвидуса (1) и бинодаль (2) системы с кристаллическим разделением фаз в статических условиях (а) и в сдвиговом поле (б)

Это связано с тем, что индукционный период аморфного расслаивания значительно меньше индукционного периода кристаллического разделения фаз. При этом межфазная поверхностная энергия зародыша аморфной фазы меньше аналогичной величины зародыша кристаллической фазы. Все это приводит к тому, что при вызванном сдвиговым полем ухудшении взаимной растворимости компонентов вначале реализуется жидкостное расслаивание (бинодаль смещается в большей степени, чем кривая ликвидуса) с последующей кристаллизацией образующихся фаз.

Наряду с этим явлением для смесей, в которых T_c аморфного компонента выше или соизмерима с $T_{пл}$ кристаллического, возможно механическое стеклование аморфного полимера — матрицы, влияющее на фазовые переходы в деформируемых смесях, поскольку стеклование препятствует как кристаллическому, так и аморфному разделению фаз (см. табл. 5.1).

5.2. Теоретические представления

Де Женн с сотр. [66] одним из первых предположил, что в системах, подвергаемых механическому воздействию, необходимо учитывать дополнительное взаимодействие между компонентами, зависящее от ориентации. К такому же выводу пришли авторы работы [67].

Авторы работы [68] предложили модель перехода от двух фаз к одной для полимерной смеси, подвергнутой сдвиговому течению, и предсказали необходимость критического напряжения сдвига ($\tau_{кр}$) для такого перехода. Отсюда следует возможность использования механического напряжения для приготовления совместимых пленок при температурах, при которых невозмущенный расплав был бы внутри спинодали выше НКТР. После прекращения деформирования в результате спинодального распада образуется та же структура пленки, что и при переводе смеси в спинодальную область вследствие резкого изменения температуры. Таким образом, τ и T могут быть взаимозаменяемыми параметрами, определяющими термодинамическую устойчивость и структуру полимерных смесей.

Свои расчеты авторы работы [68] проверили экспериментально, изучив увеличение совместимости при сдвиговом течении для системы «ПММА — со-

полимер стирола» и акрилонитрила. Получено выражение для $\tau_{кр}$ и рассчитанные его значения совпали с экспериментальными.

Свободная энергия образования закрытой системы из двух компонентов без течения определяется температурой, давлением и составом. Согласно работе [69], при невысоких температурах

$$(\mu_A - \mu_A^\circ) = RT[(1/x_A) \ln \phi_A + (1/x_A - 1/x_B) \phi_B + \chi_{AB} \phi_B^2],$$

где μ_A° и μ_A — химические потенциалы моля звеньев индивидуального полимера A и в смеси соответственно; x_A и x_B — степень полимеризации A и B ; ϕ_A и ϕ_B — объемные доли полимеров A и B ; χ — параметр Флори — Хаггинса.

При течении свободная энергия образования системы ΔG состоит из двух вкладов [70, 71]: $\Delta G = \Delta G_{см} + \Delta G_{эл}$.

Здесь $\Delta G_{см}$ — свободная энергия смешения в статических условиях, $\Delta G_{эл}$ — вклад эластической энергии, обусловленный механическим полем.

Таким образом, используется то же предположение, что и для текущих растворов полимеров. В работе [72] предложено уравнение

$$\Delta G_{эл} = (NRT/2)(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z),$$

где α_i — кратность вытяжки цепей макромолекул между узлами зацеплений вдоль главных осей эллипсоидов, которыми моделируются макромолекулы; N — плотность узлов зацеплений. Изменение химического компонента при сдвиге, обусловленное эластическими свойствами макромолекул, может быть записано следующим образом [69]:

$$\Delta \mu_{эл A} = -a^2 \rho^2 M_A H^2 M_c \tau^2 / 2c^4 RT,$$

где M_A — молекулярная масса звена A (дискретной фазы); все остальные символы для фазы B : a — коэффициент объемного термического расширения; ρ — плотность полимера; M_c — критическая M , начиная с которой показатель степени в уравнении $\eta = KM^B$ изменяется от 1 до 3.5; $H = M_w/M_n$; c — концентрация полимера.

Сопоставляя $\Delta \mu_A$ и $\Delta \mu_{эл}$, авторы [69] пришли к выводу, что гомогенизация системы в сдвиговом поле начинается с некоторого критического значения напряжения сдвига:

$$\tau_{кр}^2 = QRT^2[1/x_A \ln \phi_A + (1/x_A - 1/x_B) \phi_B + \chi_{AB} \phi_B^2],$$

$$QQ = 0.035 \rho_B^2 R / M_A M_C H_B^2.$$

Рассчитанное для смеси «ПММА — сополимер стирола и акрилонитрила» значение $\tau_{кр} \sim (0.5-1.2)10^5$ Па хорошо согласуется с экспериментальным значением $(0.8-1.0)10^5$ Па.

Каммер с сотр. [73, 74] предложил учитывать вклад эластической свободной энергии, используя первую разность нормальных напряжений N_1 [75, 76]:

$$\Delta G_{эл} = VN_1/2,$$

где V — мольный объем.

Введя параметры приведения температуры T^* , давления P^* и объема V^* , используемые в теории Флори [77], авторы [73, 74] получили уравнение

$$\Delta G_{эл}/RT = V^* P^* V N_1 / 2RT^* T,$$

где $N_1 = N_1/P^*$, $T = T/T^*$, $V = V/V^*$ (методы их расчета описаны в [78]).

Зависимость приведенной разности нормальных напряжений от состава смеси описывается уравнением

$$N_1 = N_{1A} \varphi_A + N_{1B} \varphi_B + \Delta N_1 \varphi_A \varphi_B,$$

где N_{1i} — приведенная разность нормальных напряжений i -го компонента, ΔN_1 описывает отклонение разности нормальных напряжений от аддитивности и зависит от скорости сдвига.

Эластическая энергия, вызванная течением:

$$\Delta G_{эл}/RT = V_A^* P_A^* V_A \Delta N_1 \varphi_A \varphi_B / 2RT_A^* T_A.$$

Энергия смешения в отсутствие течения:

$$\Delta G_{эл}/RT = (\varphi_A/r_A) \ln \varphi_A + (\varphi_B/r_B) \ln \varphi_B + X \varphi_A \varphi_B, \quad (5.1)$$

где r_i — степень полимеризации i -го компонента; X — параметр свободной энергии:

$$X = -2X_{AB} U_A/RT + 7c_{VA} \Gamma^2/8R, \quad (5.2)$$

где c_{VA} — молярная теплоемкость; U_A — молярная конфигурационная энергия; X_{AB} и Γ отражают вклады взаимодействия и свободного объема соответственно. Высокомолекулярные соединения совместимы при $X < 0$. Вклад свободного объема всегда положителен.

Изменение температуры спинодали, вызванное течением, представляется как

$$\begin{aligned} \Delta T^{СП} &= \Delta G_{эл}^{СП} / \Delta S^{СП}; \\ \Delta G_{эл}^{СП} &= -P_A^* V_A^* \Delta N_1; \\ \Delta S^{СП} &= 2RT^{СП} (\partial X / \partial T)_{T_{СП}}. \end{aligned}$$

Для систем с НКТР параметр свободной энергии растет с температурой: $(dX/dT) > 0$. Следовательно, знак ΔT определяется только знаком ΔN_1 . Для $\Delta N_1 < 0$ $\Delta T > 0$ и наоборот. Для систем с ВКТР $(dX/dT) < 0$. Следовательно, $\Delta T > 0$ при $\Delta N_1 > 0$. Уравнения (5.1) и (5.2) можно использовать для расчета бинодалей в статических условиях и в сдвиговом поле.

Экспериментально обнаружено повышение T_f системы «ПММА — сополимер стирола и акрилонитрила» на ~ 15 К при увеличении скорости сдвига от 0 до 4 с^{-1} . Сдвиг подавляет фазовое разделение и увеличивает область гомогенности.

Для системы «ПММА — сополимер стирола и акрилонитрила»:

$$\begin{aligned} X_{AB} &= \beta \chi_{ММА/стирол} + (1 - \beta) \chi_{ММА/акрилонитрил} - \beta(1 - \beta) \chi_{стирол/акрилонитрил} \\ \Gamma &= \beta \delta_{стирол} + (1 - \beta) \delta_{акрилонитрил} - 2\beta(1 - \beta) \chi_{стирол/акрилонитрил}, \end{aligned}$$

где β — мольная доля стирола в указанном сополимере. Параметры индивидуального взаимодействия сегментов: $\chi_{ММА/стирол} = 0.01$, $\chi_{ММА/акрилонитрил} = 0.05$, $\chi_{стирол/акрилонитрил} = 0.12$, $\delta_{стирол} = 0.02$ и $\delta_{акрилонитрил} = 0.13$.

Вольф с сотр. [79, 80] рассчитал влияние сдвига на фазовые переходы в модельной системе $A(M = 1.5 \times 10^5) - B(M = 2 \times 10^5)$ с НКТР при предположении $\Delta G(\gamma > 0) = \Delta G + G_s$ и показал, что с ростом γ область гомогенности сначала расширяется, затем сужается ниже равновесного значения, а потом снова увеличивается, т. е. должны быть две точки инверсии, обусловленные влиянием механического поля на смешиваемость компонентов в системе «полимер — полимер» (для растворов, теоретически, только одна).

В растворах полимеров только один высокомолекулярный компонент запасает энергию, в смесях — оба. В статических условиях ($\gamma = 0$)

$$\begin{aligned}\Delta\mu_A / N_A RT &= N_A^{-1} \ln \phi_A + (N_A^{-1} - N_B^{-1}) \phi_B + g \phi_B^2; \\ \Delta\mu_B / (N_B RT) &= N_B^{-1} \ln \phi_B + (N_B^{-1} - N_A^{-1}) \phi_A + g \phi_A^2,\end{aligned}$$

где N_A и N_B — числа сегментов A и B в полимерах; g — параметр Флори — Хаггинса, не зависящий от ϕ_i .

$$g_{KP} = 0.5(N_A^{-0.5} + N_B^{-0.5})^2.$$

Вблизи НКТР:

$$g = g_{KP} + g_1(T - T_{KP}), \quad g_1 = 10^{-5} K^{-1}.$$

Запасенная энергия:

$$G_s = (\omega_A V_A + \omega_B V_B) \langle J^0 \rangle \langle \eta \rangle^2 \gamma^2 I \langle \eta \rangle \gamma I^{-2d^*},$$

где V_A , V_B — мольные объемы компонентов; $\langle J^0 \rangle$ — стационарная сдвиговая податливость; $\langle \eta \rangle$ — вязкость гомогенной смеси при скорости сдвига γ , $d^* = (\partial \ln \eta / \partial \ln \gamma)$. Зная $\langle \eta_0 \rangle$ — вязкость при нулевой скорости сдвига; и $\langle \tau_0 \rangle$ — характеристическое время релаксации смеси, можно рассчитать вязкость при данной γ и параметр d^* , используя теорию Грэсси [81]:

$$\begin{aligned}\eta / \eta_0 &= g^{1.5}(\theta) h(\theta); \\ \theta &= (\eta / \eta_0)(\gamma \tau_0 / 2); \\ g(\theta) &= (2/\pi)[\operatorname{arccot} \theta + \theta / (1 + \theta^2)]; \\ h(\theta) &= (2/\pi)[\operatorname{arccot} \theta + \theta(1 - \theta^2) / (1 + \theta^2)^2].\end{aligned}$$

В стационарном состоянии сдвиговая податливость $J^0 = \tau_0 / \eta_0$. Характеристические вискозиметрические времена релаксации чистых компонентов приравнены временам Рауза [82]

$$\tau_0 = \tau_R = 6\eta_0 / (\pi^2 \rho RT).$$

Здесь $\eta_0 = K[M(\text{кг/моль})]^{3.4}$, $K = 10^{-3}$ Па.с, ρ — плотность расплава; K — постоянная величина для данной температуры.

Для расчета вязкости и податливости гомогенных смесей из вязкостей и податливостей чистых компонентов применяют соотношения [83]:

$$\eta_0^{1/3.4} = \omega_A \eta_{0A}^{1/3.4} + \omega_B \eta_{0B}^{1/3.4};$$

$$J^0 = (\omega_A \eta_{0A}^{4.4/3.4} J_A^0 + \omega_B \eta_{0B}^{4.4/3.4} J_B^0) / \eta_0^{4.4/3.4},$$

где ω_i — массовая доля i -го компонента.

Выражение для запасенной энергии выглядит следующим образом:

$$G_S = G_{sA} + \omega_B (G_{sB} - G_{sA} - a) + a \omega_{\text{верх}}^c [b(1 - \omega_B^d)],$$

где a, b, c, d — постоянные, зависящие от γ .

Авторы [73, 74] рассчитали фазовые диаграммы и показали, что зависимость $\Delta T = T_{\phi}(\gamma > 0) - T_{\phi}(\gamma = 0)$ имеет две точки инверсии, т. е. с ростом γ последовательно должны наблюдаться следующие явления: сдвиговое растворение, сдвиговое расслаивание, сдвиговое растворение. С уменьшением M полимера эти эффекты начинаются при больших γ . Влияние сдвига, независимо от его знака, больше для смесей, в которых концентрация более высокомолекулярного компонента выше. Теоретическому рассмотрению влияния механического поля на фазовые переходы в смесях полимеров посвящены также работы [84–87].

Для смесей полимеров с кристаллическим разделением фаз повышение при деформировании температуры кристаллизации $T_{\text{кр}}$ обусловлено уменьшением энтропии цепей кристаллизующегося полимера вследствие их ориентации. Поскольку $T_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} / \Delta S_{\text{кр}}$, то уменьшение $\Delta S_{\text{кр}}$ на величину ориентационной энтропии $\Delta S_{\text{ор}}$ вызывает повышение $T_{\text{кр}}$, так как $T_{\text{кр}} = \Delta H_{\text{кр}} / (\Delta S_{\text{кр}} - I \Delta S_{\text{ор}} I)$.

Концентрационная зависимость $I \Delta S_{\text{ор}} I$ для полимерных смесей, как и для растворов, описывается кривой с максимумом. Это свидетельствует о том, что наиболее сильно ориентирующее действие механического поля проявляется в области умеренных концентраций кристаллизующегося полимера в смеси.

Величина $\Delta S_{\text{ор}}$ связана с коэффициентом молекулярного растяжения $\alpha = (h^2)^{1/2}_{\text{дин}} / (h^2)^{1/2}_{\text{стат}}$, где $(h^2)^{1/2}_{\text{дин}}$ и $(h^2)^{1/2}_{\text{стат}}$ — среднеквадратичные расстояния между концами цепи макромолекулы в динамических и статических условиях.

Энтропия отдельной цепи связана с h^2 уравнением [88, 89]

$$S = c - kb^2 h^2,$$

где c — константа; k — постоянная Больцмана; $b^2 = 3/2NA^2$; A — величина сегмента Куна; N — число сегментов в макромолекуле. Изменение энтропии вследствие разворачивания клубка можно записать как:

$$\Delta S'_{\text{ор}} = S_{\text{дин}} - S_{\text{стат}} = -kb^2 (h_{\text{дин}}^2 - h_{\text{стат}}^2)$$

или

$$\Delta S'_{\text{ор}} = -3k(h_{\text{дин}}^2 - h_{\text{стат}}^2) / 2NA^2.$$

Для моля цепей:

$$\Delta S_{\text{ор}} = N_A \Delta S'_{\text{ор}} = -3R(h_{\text{дин}}^2 - {}^2h_{\text{стат}})/2NA^2$$

или

$$\Delta S_{\text{ор}} = -3Rh_{\text{стат}}^2(\alpha^2 - 1).$$

Для полимеров в блоке и в растворах полимеров при θ -условиях макромолекулы принимают невозмущенные размеры [88]: $h_{\text{стат}}^2 = h_{\theta}^2 = NA^2$.

Следовательно,

$$\alpha^2 = 1 - 2\Delta S_{\text{ор}}/3R.$$

Изменение размеров молекул при деформировании:

$$\Delta h = (h^2)_{\text{дин}}^{1/2} - (h^2)_{\text{стат}} = h_{\theta}(\alpha - 1).$$

Для смесей и растворов кристаллизующихся полимеров:

$$\alpha^2 = 1 - 2\Delta S_{\text{кр}}/[3R(1 + T_{\text{кр}}/\Delta T)],$$

где $\Delta S_{\text{кр}} = -\Delta S_{\text{пл}}$; $T_{\text{кр}}$ — температура кристаллизации в статических условиях; ΔT — изменение $T_{\text{кр}}$, вызванное механическим полем.

Для систем с аморфным расслаиванием величина $\Delta S_{\text{ор}}$ связана с энергией G_s (Дж/м³), запасаемой единицей объема системы при деформировании. В пересчете на 1 моль растворенного вещества получаем G_s/c , где концентрация имеет размерность моль/м³. В первом приближении, в соответствии с работой [90], можно принять, что $\Delta S_{\text{ор}} = -G_s/c\Delta T$, где ΔT — изменение температуры аморфного разделения фаз вследствие деформирования.

Величина G_s для ньютоновских и неньютоновских систем определяется соотношениями [91]:

$$G_s = 0.4M(1 - \eta_0/\eta)^2\tau^2/cRT$$

и

$$G_s = 0.7(\eta_{\gamma \rightarrow 0} - \eta_0)(\eta^2\gamma_{0.8})^{-1}\tau^2,$$

где M и c — молекулярная масса и концентрация (в кг/м³) полимера соответственно; $\gamma_{0.8}$ — скорость сдвига, при которой начальная вязкость ($\eta_{\gamma \rightarrow 0}$) раствора уменьшается на 20%; η_0 и η — вязкости растворителя и раствора соответственно. Следовательно, коэффициент молекулярного растяжения для систем с аморфным разделением фаз определяется (для ньютоновских систем) соотношением

$$\alpha^2 = 1 + [0.27M(1 - \eta_0/\eta)^2\tau^2]/(R^2Tc^2\Delta T).$$

Как следует из этого уравнения, коэффициент молекулярного растяжения при течении увеличивается с ростом напряжения сдвига, молекулярной массы полимера и уменьшается с ростом концентрации полимера и энергии теплового движения молекул. Из уравнения следует также, что с уменьшением ΔT , т. е. с

ослаблением влияния механического поля на фазовые переходы в системе, α возрастает, что нелогично. Однако это кажущееся противоречие. Уменьшение ΔT неизбежно связано с уменьшением τ . Поскольку величина напряжения сдвига входит в уравнение во второй степени, то τ^2 уменьшается быстрее, чем ΔT , следовательно, α тоже уменьшается.

Рассчитанные коэффициенты молекулярного растяжения и увеличение размеров макромолекул вследствие течения приведены на рисунках 5.8–5.11.

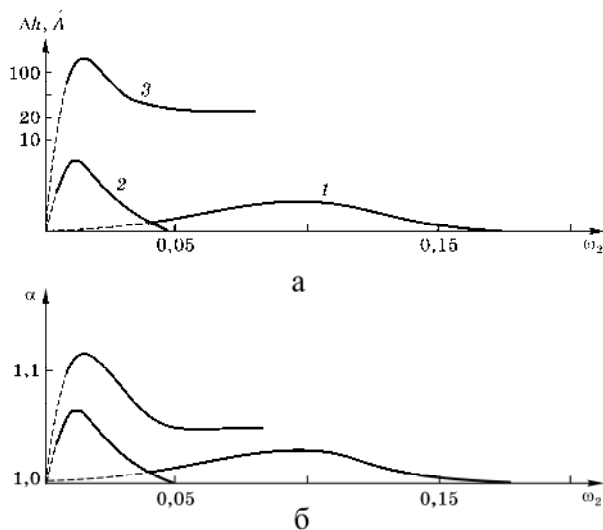


Рис. 5.8

Концентрационные зависимости Δh (а) и α (б) для систем: «ПЭГ ($M = 1.8 \cdot 10^3$) — глицерин/вода (90/10 масс.ч.)» (1) и «ПЭГ ($M = 3.3 \cdot 10^4$) — глицерин/вода (80/20)» (2), при $\gamma = 248 \text{ с}^{-1}$, «ПС — ди(2-этилгексил)фталат» (3) при $T = 295 \text{ К}$ и $\gamma = 754 \text{ с}^{-1}$

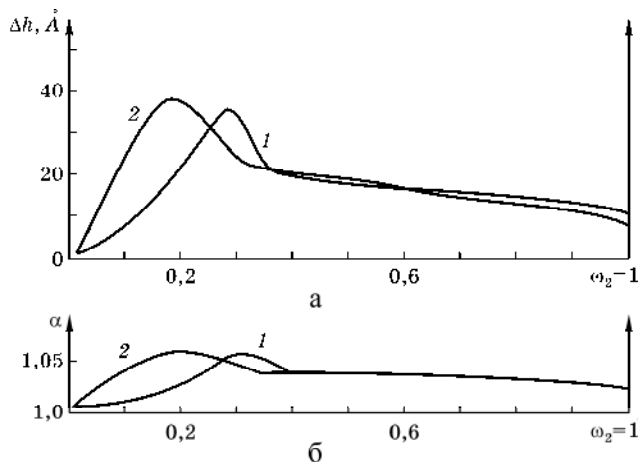


Рис. 5.9

Концентрационные зависимости Δh (а) и α (б) для системы «ПЭ ($M = 2.3 \cdot 10^5$) — п-ксилол», $\gamma = 47$ (1) и 245 с^{-1} (2)

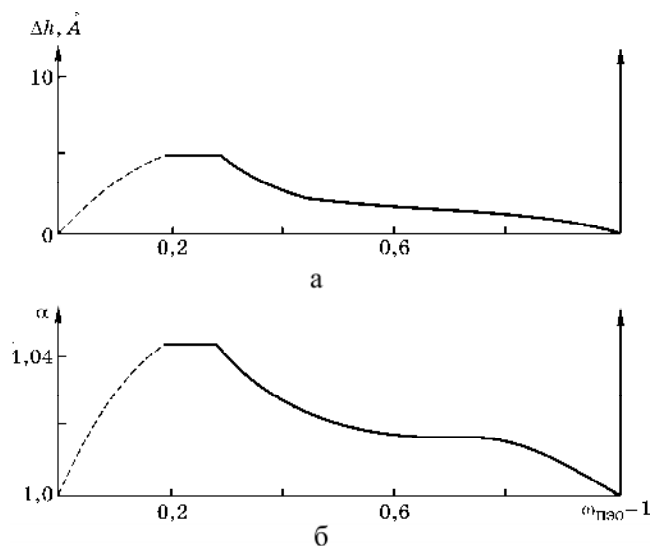


Рис. 5.10

Концентрационные зависимости Δh (а) и α (б) для системы «ПЭО ($M = 3 \cdot 10^4$) — ПВА ($M = 1 \cdot 10^5$)», $\gamma = 150 \text{ c}^{-1}$

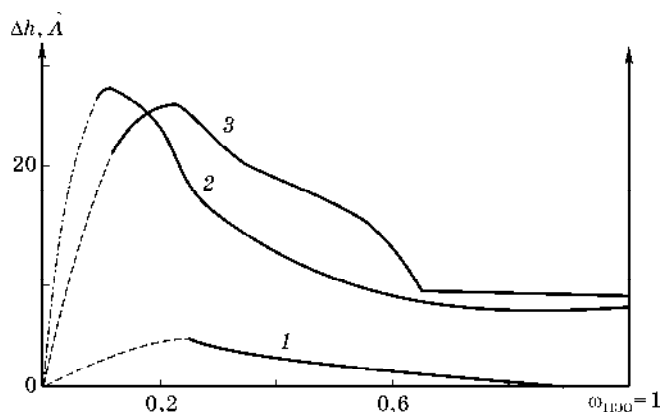


Рис. 5.11

Концентрационные зависимости Δh для систем: «ПЭ ($M = 3.3 \cdot 10^4$) — ПВА ($M = 1 \cdot 10^5$)», $\gamma = 30 \text{ c}^{-1}$ (1), «ПЭ ($M = 3.4 \cdot 10^4$) — ПММА ($M = 2 \cdot 10^5$)» (2) и «ПЭ — ПВА» при $\gamma = 150 \text{ c}^{-1}$

Как следует из рисунков, разворачивание макромолекулярных клубков в сдвиговом поле возрастает с ростом молекулярной массы полимера и может достигать 150 \AA в изученном диапазоне скоростей сдвига. Однако во всех случаях коэффициент молекулярного растяжения в изученном диапазоне γ не превышает величины 1.15. Максимальное влияние сдвигового поля проявляется в области умеренно концентрированных растворов.

В системах «полимер — полимер» происходит разворачивание и ориентация макромолекул *обоих* компонентов. Фиксируя изменение при сдвиге температуры кристаллизации полимера, можно рассчитать α и Δh только для кристаллического полимера.

Таким образом, предложенные уравнения позволяют рассчитать изменение размеров макромолекул при течении в растворах и смесях полимеров с кристаллическим и аморфным разделением фаз. Эти уравнения могут быть использованы и для количественного расчета смещения бинодалей и кривых ликвидуса в сдвиговом поле при заданных коэффициентах молекулярного растяжения.

Заключение

В системах «полимер — полимер» с аморфным разделением фаз механическое воздействие (деформации сдвига, растяжения и т. п.) приводит к изменению конформаций макромолекул, к изменению взаимодействия между макромолекулами и в итоге к фазовому распаду систем. В некоторых случаях механические напряжения улучшают взаимную растворимость компонентов, что проявляется в соответствующем смещении пограничных кривых, понижении ВКТР и повышении НКТР. Улучшение совместимости компонентов в полимерных смесях наблюдается при механических напряжениях, больших некоторого критического значения, величина которого зависит от M компонентов. Зависимость ΔT — напряжение (скорость) сдвига имеет две точки инверсии, т. е. с ростом τ и $\dot{\gamma}$ взаимная растворимость компонентов вначале улучшается, потом ухудшается и затем снова улучшается.

Для смесей полимеров с кристаллическим разделением фаз улучшение растворимости компонентов при сдвиге не обнаружено. Механическое воздействие приводит только к повышению $T_{кр}$ кристаллического компонента в расплаве и смесях. Повышение $T_{кр}$ обусловлено уменьшением энтропии системы вследствие ориентации макромолекул при сдвиге. Наибольшее повышение $T_{кр}$ наблюдается в области умеренно-концентрированных растворов кристаллизующегося компонента. При этом имеет место изменение формы пограничной кривой, что может быть связано с изменением механизма фазового распада полимерных смесей.

ГЛАВА 6. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГЕЛЯХ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ-НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ, ВЫЗВАННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Термин «гель» ввел Грэхем [1, 2] в начале шестидесятых годов XIX века при изучении системы «кремневая кислота — вода». Согласно его определению, необходимым признаком геля является содержание в нем значительного количества жидкости. Постепенно понятие геля было неоправданно расширено, к гелям стали относить даже твердые, жесткие материалы, не содержащие жидкости. Например, сухой гель кремневой кислоты, аэрогели, ненабухшие сшитые эластомеры. Картина стала более запутанной введением ряда связанных терминов: слабый гель, квазигель, временный гель, псевдогель, микрогель и др. [3].

Можно выделить следующие определения геля, приводимые в литературе:

- поликомпонентная система, состоящая из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющая способность к высокой обратимой деформации при отсутствии течения [4];
- макромолекулярная сетка выше порога перколяции [5];
- бинарная система, состоящая из пространственной сетки, образованной макромолекулами или их агрегатами, в которой распределены молекулы низкомолекулярной жидкости [6];
- сшитая полимерная сетка, набухшая в жидкой среде [7];
- набухший в результате поглощения растворителя полимер, имеющий трехмерную сетчатую структуру, образованную мостиковыми связями [8].

Характерными свойствами геля обладают все системы, состоящие из пространственного каркаса с обратимodeформируемыми, прочно скрепленными друг с другом элементами, и среды, в которой размещен этот каркас.

В зависимости от характера остовообразующих связей выделяют два типа гелей: физические и химические [4]. Физические гели — термообратимые системы, в которых пространственная сетка образована в результате межмолекулярных взаимодействий. Узлами такой сетки могут быть водородные или лиофобные связи, кристаллиты, сегрегированные группы. Химические гели — термонеобратимые системы с пространственной сеткой, образованной химическими связями между макромолекулами, неспособные к обратимому плавлению и застудневанию и разрушающиеся только при деструкции самого полимера. Большая обратимая деформация таких гелей обусловлена конформационными изменениями статистических клубков отрезков цепей между узлами.

Химический гель образуется при набухании сшитого полимера, при полимеризации мономера в растворе в присутствии сшивающего агента, при поликонденсации в среде растворителя мономера с тремя или большим числом функциональных групп. Критерии равновесного набухания эластомеров впервые были сформулированы Френкелем [9, 10] и позже развиты Флори и Ренером [11] в общую теорию, которая основана на двух особых свойствах сшитых полимеров: они могут поглощать большое количество растворителя без раство-

рения и значительно деформируются при малых напряжениях. Согласно основному положению теории Флори — Ренера, изменение свободной энергии при набухании эластомера аддитивно складывается из энергии смещения полимера и низкомолекулярной жидкости ($\Delta G_{\text{см}}$) и эластической энергии ($G_{\text{эл}}$):

$$\Delta G = \Delta G_{\text{см}} + \Delta G_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{эл}}. \quad (6.1)$$

$\Delta G_{\text{эл}}$ отражает проявление упругих сил энтропийной природы при деформации цепей, возникающей вследствие проникновения молекул жидкости в полимерную сетку. Энтальпийный эффект деформации считается пренебрежимо малым, поэтому $\Delta G_{\text{эл}} = -T\Delta S_{\text{эл}}$. Рассмотрению явления набухания сшитых полимеров посвящены работы [12–35]. Равновесие достигается при $\Delta G = 0$, т. е. при взаимном балансе двух членов в уравнении 1. Следовательно, изменив одно из этих слагаемых, можно изменить общее состояние системы и в итоге — степень набухания. Величина $\Delta G_{\text{эл}}$ связана с энтропией системы, зависящей от степени деформирования полимера. Поэтому механическое напряжение деформирования так же, как внешнее давление, температура, концентрация, может влиять на термодинамику взаимодействия компонентов и фазовые переходы в геле. В данной главе не рассматриваются фазовые переходы, приводящие к скачкообразному изменению объема геля в 500 и более раз (явление коллапса), вызванные изменением температуры [8, 36–43], состава растворителя [37, 38, 44–53], pH [38, 42–44], электрического поля [45, 54–56], а также явления деструкции полимера при таких переходах [57].

6.1. Фазовые диаграммы химических гелей

На рисунке 6.1 приведена одна из первых диаграмм, предложенная Рехаге [16], построенная на базе экспериментальных данных по набуханию гелей полистирола в различных растворителях. Различие в положении кривых набухания определяется плотностью сшивания цепей, которая характеризуется либо числом сшивков в единице объема v , либо массой моля отрезков цепей полимера между узлами сшивки M_c . В области температур ниже кривой 2 система двухфазна из-за ограниченной совместимости полимера с растворителем. Выше кривой 2 наступает молекулярная совместимость полимера и растворителя, но гелеобразное состояние сохраняется, так как полимер сшит. Кривые набухания не пересекают бинодаль на данной диаграмме. Это представляется неверным, поскольку при охлаждении потеря молекулярной растворимости компонентов реализуется только под бинодалью.

На рисунке 6.2 приведена диаграмма, предложенная Танака с сопр. [58] для системы «сшитый полиакриламид — ацетон/вода». В области «А» гель устойчив, в области «В» система разделяется на две гелевые фазы с концентрациями полимера, отвечающим пограничной кривой сосуществования. В области «С» гель сокращается, выделяя растворитель до тех пор, пока концентрация полимера в геле не будет отвечать точке, лежащей на линии нулевого осмотического давления.

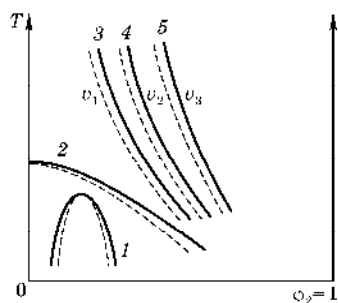


Рис. 6.1

Пограничные кривые (1, 2) и кривые набухания (3, 4, 5) для системы «полимер — низкомолекулярная жидкость»:

1 — для полимера с конечной M ; 2 — для полимера с $M \rightarrow \infty$, v — степень сетчатости ($v_1 < v_2 < v_3$), (-----) — спинодаль.

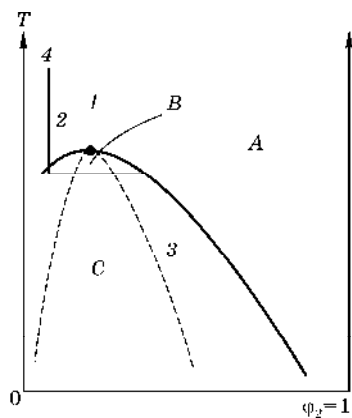


Рис. 6.2

Фазовая диаграмма геля ПАА:

1 — критическая точка; 2 — пограничная кривая; 3 — спинодаль; 4 — кривая набухания.

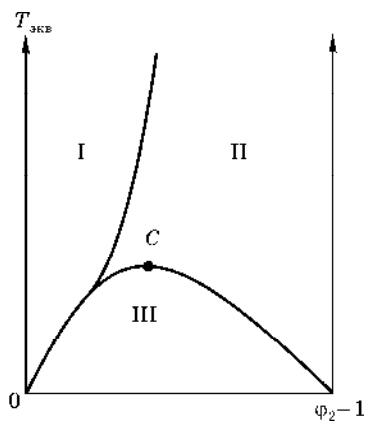


Рис. 6.3

Фазовая диаграмма гелеобразующей системы:

I — однофазная область (раствор); II — однофазная область (гель); III — область фазового распада; C — критическая точка.

Де Женн [30] предложил диаграмму, приведенную на рисунке 6.3. Это фазовая диаграмма гелеобразующей системы: φ_2 — концентрация мономеров в хорошем растворителе (мономеры полифункциональны и вступают в химические реакции друг с другом); $T_{\text{экв}}$ — эквивалентная температура, уменьшающаяся в ходе реакции между мономерами от бесконечности до небольших значений; *I* — однофазная область (раствор мономера), *II* — однофазная область (гель), *III* — область фазового распада, *C* — критическая точка кривой сосуществования. Высокой температуре отвечает отсутствие узлов. Увеличение числа узлов вызывает понижение температуры.

На рисунках 6.4, 6.5 представлены экспериментальные фазовые диаграммы систем: «сшитый ПС — циклогексан» и «сшитый ПС — трет-бутилацетат (ТБА)» [59–62].

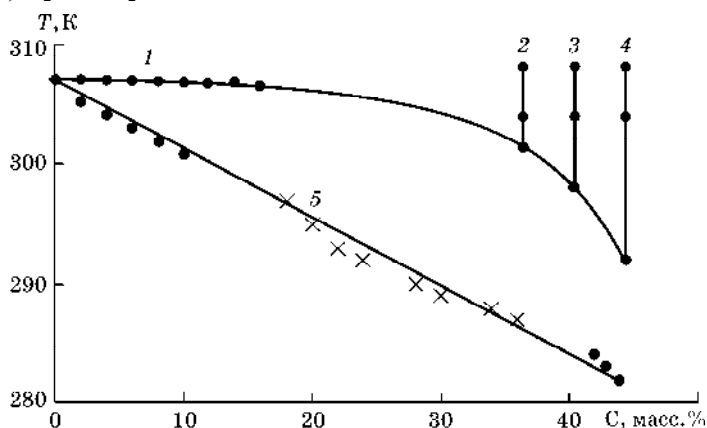


Рис. 6.4

Фазовая диаграмма системы «сшитый ПС — циклогексан»:

1 — бинодаль системы «линейный ПС ($M \rightarrow \infty$) — циклогексан»; 2, 3, 4 — кривые набухания ПС с $M_c = 5380$ (2), 4140 (3), 2800 (4), 5 — спинодаль (•) [60], (x) [63].

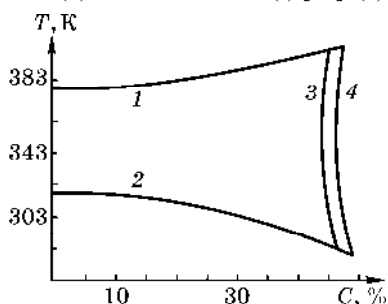


Рис. 6.5

Фазовая диаграмма системы «сшитый ПС — трет-бутилацетат»:

1, 2 — бинодали системы «линейный ПС ($M \rightarrow \infty$) — ТБА»; 3, 4 — кривые набухания ПС с $M_c = 3400$ (3), 2700 (4).

Бинодали для растворов линейного ПС бесконечно большой молекулярной массы (M) получены экстраполяцией зависимости $1/T_{\text{ф}} - M^{-0.5}$ к $M^{-0.5} \rightarrow 0$ ($T_{\text{ф}}$ — температуры фазового разделения эквиконцентрированных растворов

образцов ПС разной M). Температуры бинодалей в диапазоне концентраций ПС $0 < \omega_2 < 0.10$ неизменны и совпадают с соответствующими θ -температурами данных систем. Температуры спинодали ($T_{сп}$) геля ПС в циклогексане, определенные турбидиметрическим методом [60], хорошо согласуются с $T_{сп}$, определенными по данным релеевского рассеяния света [63]. При температурах между θ -температурами гель представляет собой прозрачную однофазную систему, которой отвечает точка на кривой набухания. При приближении к критическим температурам наблюдается выжимание растворителя вследствие ухудшения взаимодействия между ПС и низкомолекулярной жидкостью. Если этот процесс протекает равновесно, то гель останется прозрачным, и описывающая его состояние точка перемещается по кривой набухания. Так продолжается до достижения T_{ϕ} — температуры пересечения кривой набухания с бинодалью для растворов линейного ПС бесконечно большой M , так как по Флори [64] поведение сшитого полимера в геле эквивалентно поведению полимера с $M \rightarrow \infty$ в области умеренных концентраций. При T_{ϕ} теряется молекулярная совместимость компонентов. Поэтому даже небольшое переохлаждение приводит к необратимому выжиманию растворителя. Такой вид диаграмм геля подтверждается расчетами на основании методов статистической термодинамики [65, 66].

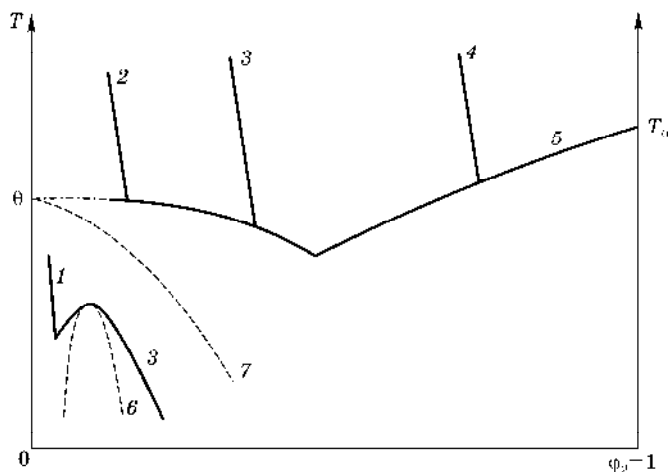


Рис. 6.6

Обобщенная фазовая диаграмма системы «сшитый полимер — низкомолекулярная жидкость»: (1–4) — кривые набухания полимера с разной плотностью узлов сшивки $v_1 < v_2 < v_3 < v_4$; 3, 8 — пограничные кривые растворов линейного полимера с конечной M (3) и $M \rightarrow \infty$ (8); 5 — кривая температур стеклования.

Обобщенная фазовая диаграмма системы «сшитый полимер — низкомолекулярная жидкость» изображена на рисунке 6.6 [62]. Фазовое поведение геля редко сшитого полимера (кривая 1) эквивалентно поведению растворов. Для такого геля можно определить критическую точку, как это сделал Танака с сотр. [58]. Для гелей полимеров с большей степенью сетчатости (кривые 2, 3) критической точки нет. Кривые набухания пересекаются при низких температурах с кривой, являющейся бинодалью системы «линейный полимер ($M \rightarrow \infty$) — растворитель». Температуры точек пересечения кривых набухания (2, 3) с бинодалью (рис. 6.6) явля-

ются температурами фазового разделения, при которых теряется молекулярная растворимость компонентов, что приводит к микрорасслаиванию системы. Дальнейшее увеличение сетчатости геля приводит к тому, что при понижении температуры кривая набухания (кривая 4) пересекается с кривой температур стеклования (кривая 5) системы. В этом случае фазового разделения не происходит. Расчетам фазовых диаграмм гелей посвящена также работа [67].

6.2. Пульсирующий механизм фазового распада гелей

При фазовом распаде далекие от равновесия открытые физико-химические системы обладают способностью к самоорганизации, т. е. к образованию диссипативных структур [68, 69]. Потоки энергии и вещества создают и поддерживают в открытых системах функциональный и структурный порядок, имеющий осциллирующий характер. Так, в работах [70, 71] обнаружены осцилляции параметров кристаллической решетки при фазовом распаде пленок сплавов металлов, осциллирующее изменение со временем скорости роста частиц в расслаивающихся стеклах.

Впервые предположение о пульсирующем броуновском движении макромолекул в полимерных гелях было высказано в работе [72]. Позже в работах Танака с сотр. [8, 73–75] методом рассеяния света было обнаружено тепловое колебание полимерной сетки в гелях. Было показано, что колебания сетки геля при приближении к критической точке увеличиваются по амплитуде и замедляются. В критической точке колебания становятся бесконечно медленными.

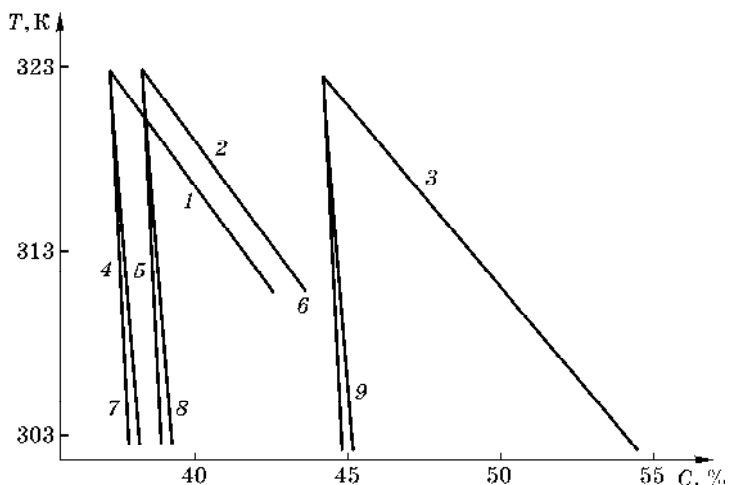


Рис. 6.7

Температурные зависимости концентрации ПС в гелях в среде циклогексана: равновесные (1–3) и полученные при скоростях охлаждения 10 (4–6) и 5 К/час для гелей ПС с $M_c = 2960$ (1, 4, 7), 2900 (2, 5, 8), 1700 (3, 6, 9)

Детальному изучению механизма фазового распада гелей посвящены работы [76, 77]. Авторы [76, 77] наглядно показали резко выраженный релаксационный характер синерезиса — явления выделения из геля жидкости, сопровождаемое уменьшением его размеров при сохранении исходной общей формы [4].

Так, на рисунке 6.7 приведены температурные зависимости концентраций ПС в геле, равновесные и полученные при разных скоростях охлаждения [74].

Во всех случаях при понижении температуры увеличивается содержание ПС в гелях вследствие синерезиса из-за ухудшения термодинамического сродства между компонентами. Чем больше скорость охлаждения, тем меньше изменение концентрации ПС при охлаждении. Релаксационный характер фазового разделения гелей обусловлен тем, что пространственная сетка сшитых макромолекул препятствует выжиманию растворителя. Поэтому чем больше скорость охлаждения, тем меньше количество растворителя успевает перейти из геля в чистый растворитель.

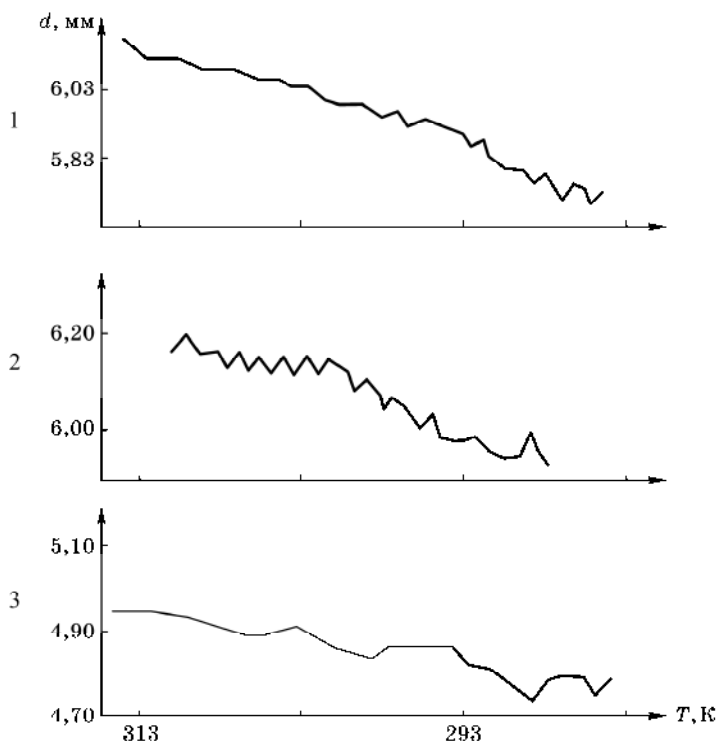


Рис. 6.8

Температурные зависимости диаметров гелей ПС в среде циклогексана: $M_c = 2900$ (1), 2960 (2), 1700 (3)

Типичные температурные и временные зависимости диаметров образцов гелей ПС в среде циклогексана приведены на рисунках 6.8 и 6.9 [76, 77]. Видно, что уменьшение диаметра имеет немонотонный, пульсирующий характер. Эти данные подтверждаются результатами определения мутности, радиуса рассеивающих свет частиц и объемной доли ПС в гелях. Температурные зависимости этих параметров также имеют немонотонный, колебательный характер. Все это свидетельствует о колебательном, пульсирующем механизме фазового распада гелей. При охлаждении геля в результате ухудшения термодинамического качества растворителя (для систем с ВКТР) происходит его выжимание из по-

верхностного слоя в большей степени, чем из внутреннего слоя. О возможности возникновения в гелях областей с разным содержанием полимера при синерезисе говорится в работе [30]. Это приводит к сокращению размеров поверхностного слоя и, следовательно, к сжатию внутреннего. Поскольку гель охлаждается с конечной скоростью, поверхностный слой сжимает внутренний в большей степени, чем это произошло бы при бесконечно малой скорости охлаждения. Поэтому следующая стадия — увеличение размеров внутреннего слоя, обусловленное упругими свойствами геля. Дальнейшее охлаждение снова приводит к появлению стадий сжатие — растяжение, и так продолжается до тех пор, пока во внутренних слоях образца сохраняются эластические свойства, уменьшающиеся вследствие выжимания растворителя. При T_f в результате потери молекулярной совместимости компонентов очередное сжатие внутреннего слоя внешним приводит к необратимому выжиманию растворителя, т. е. к явному микрорасслаиванию.

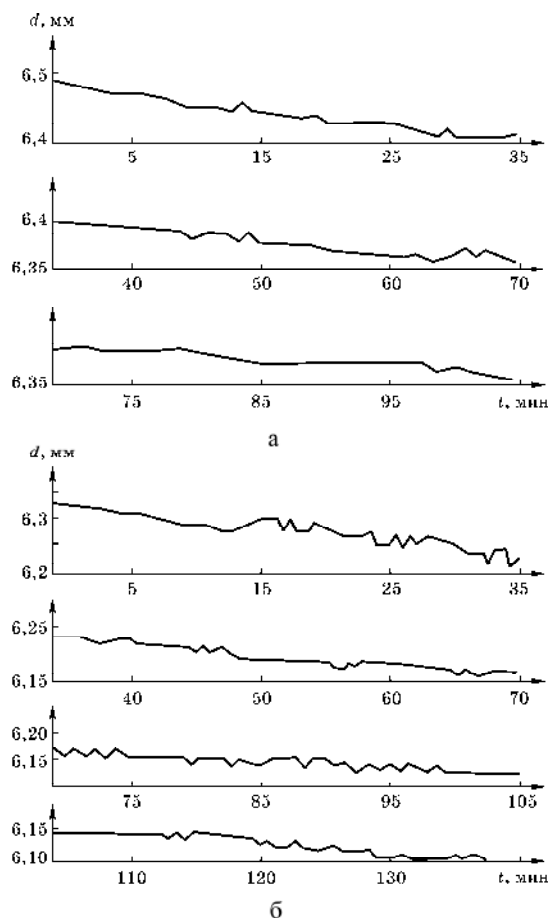


Рис. 6.9

Временные зависимости диаметров гелей циклогексана: $M_c = 2900$, $T = 298$ К (а);
 $M_c = 2960$, $T = 283$ К (б)

Изменение диаметра образцов геля при синерезисе свидетельствует о перемещении участков цепей полимера. Этот вывод полностью согласуется с работами Танака с сотр. [8, 73, 77, 78], которые показали, что набухание и синерезис гелей обусловлен перемещением полимерной сетки. При этом ее перемещение определяется коллективной диффузией сетки с коэффициентом диффузии $D \approx \Delta^2/\tau$ [8, 76–78], где Δ^2 — средний квадрат смещения поверхности образца геля за время τ . Коэффициент диффузии отрезков цепей ПС при синерезисе оказался равным $D = 3.8 \times 10^{-12}$ м²/с, что по порядку величины хорошо согласуется с данными о коэффициенте диффузии ПС в концентрированных циклогексановых растворах при T_f [80]. При определенных критических условиях коэффициент диффузии сетки становится равным нулю, т. е. процесс набухания — сжатия является бесконечно медленным [8].

Вшивковым [77] получено уравнение, связывающее частоту пульсирующих перемещений ω участков цепей с их размером r :

$$\omega = (1/\pi)(3RT/2Mc^2)^{1/2},$$

где M_c — масса моля отрезков цепей между узлами. Из уравнения следует, что в критических условиях $\omega \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$, т. е. при $T = T_{кр}$ должны перемещаться очень большие отрезки цепей полимера, коэффициент диффузии которых в критических условиях равен нулю.

6.3. Влияние деформирования на термодинамическую устойчивость и фазовые переходы гелей полимеров

Впервые влияние деформирования на степень набухания сшитого полимера было теоретически рассмотрено Флори и Ренером [11, 81] в 1943–1944 гг. В работе [11] авторы вначале пришли к неверному заключению о том, что степень набухания полимера должна уменьшаться при его растяжении. В работе [81] Флори и Ренер исправили эту ошибку, получив уравнение, показывающее, что в соответствии с экспериментом одноосное растяжение набухших вулканизированных каучуков приводит к дополнительному поглощению растворителя. Этот эффект рассматривался как результат компенсации внешним растягивающим напряжением внутренней сжимающей эластической силы, препятствующей набуханию сшитого полимера в растворителе. Согласно Флори и Ренеру [81], изменение энтропии набухшего полимера связано с его растяжением следующим образом:

$$\Delta S = -kn \ln[n/(n + Z\nu)] - (3/2)k\nu\{[(n + Z\nu)/Z\nu]^{2/3}(\alpha^2 + 2/\alpha)/3 - 1\},$$

где k — постоянная Больцмана; n — число молекул растворителя; ν — число цепей или отрезков цепей между узлами сетки; Z — отношение объема цепи к объему молекулы растворителя; α — отношение длины растянутого, набухшего образца к его длине в ненапряженном набухом состоянии. В итоге авторы [81] получили уравнение:

$$V/V_0 = (\alpha/\alpha_0)^{1/2},$$

где V , V_0 — объемы напряженного и ненапряженного набухшего геля; α — отношение длины растянутого набухшего образца к длине нерастянутого, ненабухшего; α_0 — отношение длины нерастянутого, набухшего образца к длине нерастянутого, ненабухшего. Из уравнения следует, что с увеличением длины образца растет объем набухшего геля, т. е. растяжение вызывает дополнительное набухание геля. Это же уравнение может быть применено в случае сжатия геля. Экспериментальные данные по набуханию деформированного сшитого бутилкаучука в ксилоле хорошо совпали с теоретическими расчетами [81].

К аналогичным результатам привело рассмотрение поведения эластического тела при его растяжении с точки зрения теоретической механики [82]. Выразив внутреннюю энергию (U) тела в виде

$$dU = TdS + \sum \sigma_i d(V_0 l_i) + \sum \mu_i dn_k,$$

где σ_i и l_i — компоненты тензора напряжения и растяжения соответственно; V_0 — исходный объем недеформированного тела; μ_i и n_k — химический потенциал и количество компонента k в соответствующей фазе, и проведя ряд преобразований, автор [82] получил уравнение

$$(\partial \sigma_i / \partial x_1)_{P, \sigma_j \neq i} > 0,$$

где x_i — мольная доля растворителя.

Из уравнения следует, что эластический гель должен набухать при растяжении и отбухать (выделять низкомолекулярную жидкость) при сжатии.

Экспериментальное подтверждение этих выводов получено в работах [83–85] по изучению влияния деформации на набухание резин. Авторы [84] на примере системы «СКН-26 — дибутилфталат» количественно оценили изменение термодинамического сродства полимера к растворителю по разности изменения химического потенциала растворителя для деформированного и недеформированного геля. Подставив в уравнение Флори для $\Delta \mu_1(\varphi_2)$ значение $\varphi_2(\text{деф})$, они получили уравнение

$$\Delta \mu_1^{\text{деф}} = RT \{ \ln(1 - \varphi_2^{\text{деф}}) + \varphi_2^{\text{деф}} + \chi(\varphi_2^{\text{деф}})^2 + (d_2 V_1 / M_c) [(\varphi_2^{\text{деф}})^{1/3} - 0.5 \varphi_2^{\text{деф}}] \},$$

где $\Delta \mu_1^{\text{деф}}$ — изменение химического потенциала растворителя при осевой деформации. Рассчитав $\Delta \mu_1^{\text{деф}}$ для набухания сжатых и растянутых образцов, авторы [84] показали, что сжатие приводит к уменьшению, а растяжение — к увеличению термодинамического сродства между компонентами.

Такой же вывод сделан в работе [86] при изучении системы «сшитый полидиметилсилоксан — бензол» в условиях сложнапряженного состояния. Влияние всестороннего растяжения и сжатия объясняется пропорциональностью химического потенциала растворителя действующему напряжению:

$$(1/3)(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = -\Delta \mu_1 / V_{\text{пл}},$$

где σ_i — главные напряжения; $V_{\text{пл}}$ — молярный объем пластификатора. Из уравнения следует, что всестороннее сжатие приводит к выдавливанию пла-

стификатора из геля, а всестороннее растяжение — к поглощению его из окружающей среды.

Иной характер имеет зависимость химического потенциала растворителя от степени ориентации химической сетки. В работах [86, 87] показано, что ориентация полимерной сетки всегда (и при сжатии, и при растяжении) приводит к уменьшению совместимости компонентов. Однако действие этого фактора становится существенным только при больших удлинениях материала ($> 50\%$). Таким образом, если при всестороннем растяжении и сжатии изменение совместимости компонентов в геле описывается однозначно, то при одноосном растяжении на механизм изменения совместимости влияют два фактора: всесторонние растягивающие напряжения и ориентация сетки. Первый фактор увеличивает совместимость, второй — уменьшает.

Авторы [88] показали, что изменение термодинамической устойчивости пластифицированных полимеров при нагружении зависит не только от вида напряженного состояния, но и от свойств полимерной системы. Они предложили следующие термодинамические критерии устойчивости системы в напряженном состоянии:

$$\Delta\mu_1 = -f(\partial L/\partial n_1)_{P,T,f,nj}$$

$$\Delta\mu_1 = -L(\partial f/\partial n_1)_{P,T,L,nj},$$

где L — длина образца; f — приложенная сила; n_1 — число молей пластификатора. В зависимости от свойств полимера возможно как повышение, так и понижение термодинамической устойчивости системы. Это было обнаружено экспериментально [88] для систем «СКД — трансформаторное масло» и «нитрат целлюлозы — диоктилфталат». В первой системе при деформировании $L(\partial f/\partial n_1)_{P,T,L,nj} > 0$ (и $\Delta\mu_1 < 0$), так как гибкоцепные молекулы при умеренной деформации остаются в свернутой конформации, и при введении пластификатора еще остается возможность увеличения их размеров в любых направлениях. Это приводит к повышению термодинамической совместимости компонентов. Во второй системе такой возможности нет из-за жесткости молекул НЦ и $L(\partial f/\partial n_1)_{P,T,L,nj} < 0$ (и $\Delta\mu_1 > 0$). Поэтому при растяжении термодинамическая совместимость компонентов уменьшается, что проявляется в выделении пластификатора. Рассмотрению влияния деформирования на степень набухания полимеров посвящены также работы [89–90].

Следует отметить резко выраженный релаксационный характер вынужденного набухания гелей — набухания, вызванного деформированием. На рисунке 6.10 приведены кривые кинетики набухания сшитого ПС в циклогексане. В отсутствие деформирования наблюдается обычная кривая кинетики набухания, которая заканчивается горизонтальным участком, отвечающим достижению равновесной степени набухания. При быстром (за 20 с) растяжении ($\varepsilon = 10\%$) цилиндрического образца геля сшитого ПС в среде циклогексана вначале гель поглощает растворитель в количестве, большем равновесного. Затем избыток растворителя выделяется и достигается равновесная степень набухания, отвечающая данным условиям деформирования.

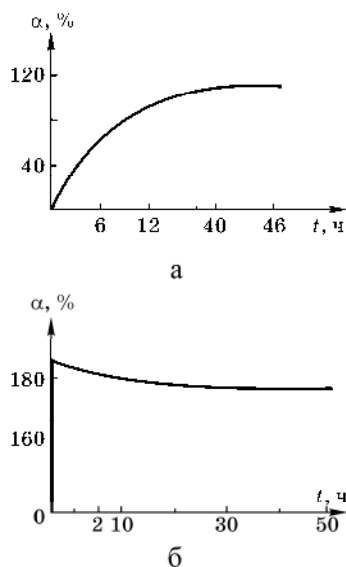


Рис. 6.10

Кривые кинетики набухания в циклогексане: недеформированного сшитого ПС (а), одноосного растянутого геля ПС (б):
 а — $M_c = 3300$, $T = 307$ К; б — $M_c = 5400$, $T = 323$ К.

Изменение совместимости компонентов в гелях при деформировании должно приводить к изменению их температур фазового разделения. Впервые систематические экспериментальные исследования влияния растяжения и сжатия гелей сшитых полимеров на их фазовые диаграммы проведены в работах [60, 61, 76, 77, 91, 92]. Фазовые переходы в гелях сшитого ПС были изучены по двум методикам: 1 — равновесно набухшие прозрачные образцы гелей ПС цилиндрической формы переохлаждали в среде растворителя ниже температуры их помутнения на величину ΔT_1 . Затем при фиксированной температуре мутные образцы термостатировали и подвергали деформации растяжения и сжатия, наблюдая за изменением их оптических свойств; 2 — равновесно набухшие прозрачные гели ПС в среде растворителя подвергали деформации одноосного растяжения, которую фиксировали и охлаждали до температуры помутнения гелей.

Было обнаружено, что при растяжении (сжатии) мутные гели становились прозрачными. После прекращения деформирования гели принимали исходные размеры и снова мутнели. Обнаруженное явление было полностью обратимым, многократно повторялось, не зависело от природы растворителя (циклогексан, декалин, диоктилфталат, трет-бутилацетат) и от способа перевода геля в метастабильную область (нагревание, охлаждение).

Исследование фазовых переходов в гелях по методике 2 показало, что деформированные гели мутнели при более низких температурах, чем недеформированные (для систем, расслаивающихся при охлаждении). Во всех случаях наблюдалась линейная зависимость между деформацией $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ (l и l_0 — длины деформированного и недеформированного образца соответственно) и величинами ΔT_1 и ΔT_2 (рис. 6.11).

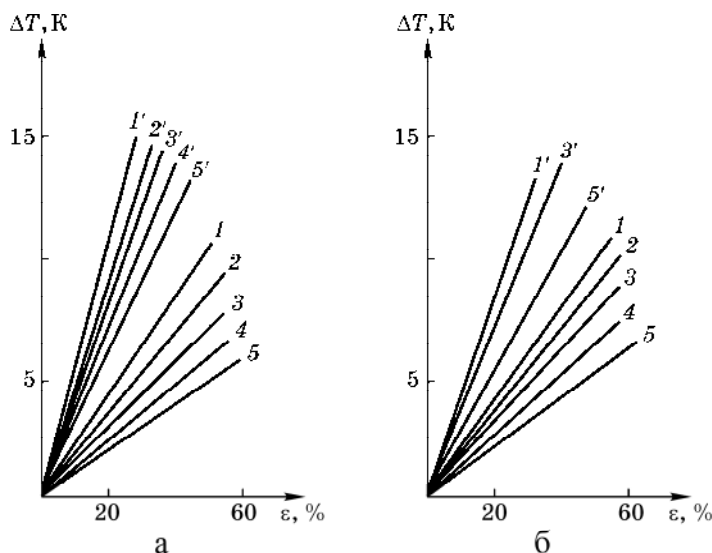


Рис. 6.11

Зависимость ΔT_1 (а) и ΔT_2 (б) от ϵ для систем «ПС — декалин» (1–5) и «сшитый ПС — циклогексан» (1'–5'): $M_c \cdot 10^3 = 1.8$ (1, 1'), 2.5 (2, 2'), 2.7 (3, 3'), 3.4 (4, 4') и 5.1 (5, 5')

ΔT_1 — разность между температурой помутнения недеформированного геля и температурой, при которой образец растягивали до просветления, ΔT_2 — разность между температурами помутнения недеформированного и деформированного геля.

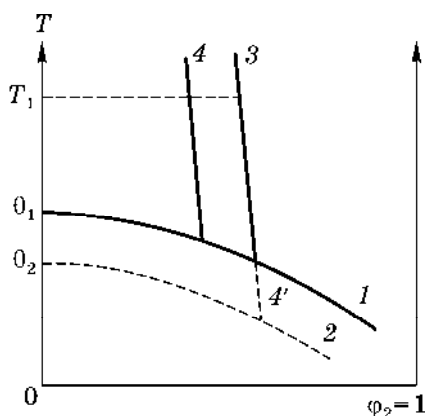


Рис. 6.12

Бинодали (1,2) растворов линейных полимеров и кривые набухания (3, 4, 4') гелей сшитых полимеров:

1 и 2 — полимеры с $M \rightarrow \infty$ в отсутствие механического взаимодействия и при одноосном растяжении; 3 — недеформированный гель; 4 и 4' — одноосно растянутые отрелаксировавший и неотрелаксировавший гели.

Причины просветления мутных гелей ПС в результате растяжения (сжатия) становятся ясными при рассмотрении фазовой диаграммы геля (рис. 6.12). Растворы линейного ПС в циклогексане и декалине расслаиваются при охла-

ждении на две сосуществующие фазы. В химических гелях макрорасплаивание невозможно, и при охлаждении (ниже кривой I) реализуется только микрорасплаивание, приводящее к помутнению системы. При растяжении мутного геля происходит выжимание растворителя (вынужденный синерезис), как это имеет место при получении волокон (переход струя — волокно [93]). Это приводит к увеличению концентрации полимера в геле, который оказывается в области концентраций, устойчивой к фазовому разделению, и помутнение исчезает. После снятия напряжения образец снова набухает, концентрация полимера уменьшается, и гель опять оказывается в области концентраций, где происходит микрорасплаивание системы, приводящее к помутнению.

Увеличение степени сетчатости (уменьшение M_c) приводит к росту межцепного взаимодействия в гелях, поэтому механическое поле оказывает более сильное влияние на свойства гелей, т. е. явление вынужденного синерезиса проявляется при меньших ε .

Если однофазный гель при $T > \theta$ -температуры одноосно растянуть, то системе «напряженный полимер — растворитель» должна отвечать новая бинодаль. Известно, что для систем с ВКТР, образующихся с $S^E > 0$, $H^E > 0$ (S^E , H^E — избыточные энтропия и энтальпия смешения), сжатие приводит к повышению критических и θ -температур [94]. Повышение ВКТР для систем «ПС — циклогексан» и «ПС — декалин» с увеличением внешнего давления обнаружено в работах [95, 96]. Поэтому при растяжении геля следует ожидать смещения бинодали в область более низких температур. Следовательно, пересечение кривой набухания геля с бинодалью 2 произойдет при более низкой температуре, т. е. T_Φ напряженного геля ниже, чем недеформированного. Величина ΔT_2 связана с кратностью вытяжки геля $\lambda = l/l_0$, M_c и с изменением свободной энергии геля при его деформировании, отнесенным к единице его массы $\Delta G/m$ [92]:

$$\Delta T_2 = RT(\lambda - \lambda^{-1})(1 - \lambda^{-1})/M_c[(\partial \Delta G/m)/\partial T]_p.$$

Для геля ПС в циклогексане с $M_c = 1.5 \times 10^3$, $\lambda = 1.4$, $T = 300$ К и $(\partial \Delta G/m/\partial T)_p = 4.2$ Дж/г [97] рассчитанная величина ΔT_2 составила 10 К, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением $T_2 = 11.5$ К. Следовательно, зная изменение температуры помутнения деформированного геля, можно количественно оценить изменение свободной энергии геля, вызванное деформированием. Эти данные хорошо согласуются с результатами теоретических расчетов фазовых диаграмм деформированных гелей [65, 66]. Рассмотрению фазовых переходов в деформированных гелях посвящены также работы [98–103].

Влияние релаксации механического напряжения на фазовые переходы в гелях полимеров изучено в работе [61] по следующим методикам: а — гели сшитого ПС, набухшего в циклогексане при 323 КК (выше θ -температуры), одноосно растягивали в среде растворителя на 10%, деформацию фиксировали и охлаждали гель до T_Φ ; б — гель после аналогичного деформирования выдерживали при 323 К в течение двух суток до достижения равновесной степени набухания и охлаждали до помутнения. Значения T_Φ приведены в таблице. Видно, что как в деформированных, так и в недеформированных гелях ПС фазовое

разделение реализуется при тем более низких температурах, чем меньше M_c , т. е. чем больше концентрация ПС в геле. Это согласуется с фазовой диаграммой геля (рис. 6.12). Гели, исследованные по методике 1, мутнеют при более низких температурах, чем недеформированные (причины рассмотрены выше). В гелях, исследованных по методике 2, микрорасплавление наблюдается при более высоких температурах по сравнению с недеформированными образцами. Причина в том, что растяжение однофазного геля приводит к его дополнительному набуханию, поэтому поведение образца описывается кривой 4, и T_f , отвечающая температуре точки пересечения кривой 4 с бинадалью 1, должна быть выше T_f недеформированного геля. Это справедливо только для гелей, отрелаксировавших в среде растворителя после деформирования.

Значения T_f гелей полистирола в циклогексане

M_c	Значения T_f (К) гелей	
	недеформированные	деформированные
5380	301	306/299
4100	297	303/289
2800	291	298/283

Примечание. В числителе T_f гелей, деформированных по методике а, в знаменателе — по методике б.

ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

7.1. Влияние давления на растворимость аморфных веществ

Рассмотрим насыщенный раствор аморфного компонента 2 в низкомолекулярной жидкости 1 и индивидуальный компонент 2. Химический потенциал индивидуального компонента μ_2^0 является функцией только давления P . Химический потенциал растворенного вещества 2 при постоянной температуре T зависит от давления и состава x_2 (x_2 и x_1 — мольные доли компонентов):

$$\mu_2^0 = f(P), \quad \mu_2 = f(P, x_2).$$

При изменении давления на dP

$$d\mu_2^0 = (\partial\mu_2^0/\partial P)_T dP, \quad d\mu_2 = (d\mu_2/dP)_{x_2} dP + (d\mu_2/dx_2)_{P,T} dx_2.$$

Поскольку $d\mu_2^0 = d\mu_2$, то

$$(\partial\mu_2^0/\partial P)_T dP = (d\mu_2/dP)_{x_2} dP + (d\mu_2/dx_2)_{P,T} dx_2.$$

При этом

$$(d\mu_2^0/dP)_T = V_2^0; \quad (d\mu_2/dP)_T = V_2.$$

Следовательно,

$$V_2^0 dP = V_2 dP + (d\mu_2/dx_2)_{P,T} dx_2.$$

Или

$$-(V_2 - V_2^0) dP = (d\mu_2/dx_2)_{P,T} dx_2.$$

Следовательно,

$$dx_2/dP = -\Delta V_2 / (d\mu_2/dx_2)_{P,T}. \quad (7.1)$$

Производная $dx_2/dP > 0$ всегда [1]. Поэтому знак этой производной зависит только от знака парциального объема смешения ΔV_2 . Могут быть два случая: $\Delta V_2 > 0$ (растворение с увеличением объема системы). Тогда растворимость с повышением давления уменьшается:

$$dx_2/dP < 0.$$

$\Delta V_2 < 0$ (растворение с уменьшением объема системы). Тогда растворимость с повышением давления возрастает:

$$dx_2/dP > 0.$$

7.2. Влияние давления на растворимость кристаллических веществ

При растворении кристаллического вещества следует учесть, что изменение парциального объема компонента 2 складывается из двух величин: изменения объема, обусловленного плавлением кристаллов $\Delta V_2^{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{кр}}$, и объема смешения переохлажденного жидкого компонента 2 с компонентом 1: ΔV_2^M .

$$\Delta V_2 = \Delta V_2^{\text{пл}} + \Delta V_2^M.$$

В большинстве случаев при плавлении веществ объем возрастает, т. е. $\Delta V_2^{\text{пл}} > 0$. Величина ΔV_2^M в зависимости от химической природы компонентов может иметь различные знаки. От соотношения величин ΔV_2^M и $\Delta V_2^{\text{пл}}$ зависит знак изменения парциального объема ΔV_2 . Следовательно, кристаллические вещества могут растворяться как со сжатием, так и с расширением.

Аналогичные соотношения записываются и для парциальной энтальпии смешения ΔH_2 , которая складывается из энтальпии плавления $\Delta H_2^{\text{пл}}$ и энтальпии смешения ΔH_2^M переохлажденной жидкости с растворителем.

$$\Delta H_2 = \Delta H_2^{\text{пл}} + \Delta H_2^M.$$

Если $\Delta H_2^M > 0$, то общая парциальная теплота $\Delta H_2 > 0$ и следовательно растворимость кристаллического тела с повышением температуры возрастает. Если $\Delta H_2^M < 0$, то знак ΔH_2 зависит от соотношения абсолютных величин $\Delta H_2^{\text{пл}}$ и ΔH_2^M . Если по модулю $|\Delta H_2^M| > |\Delta H_2^{\text{пл}}|$, то $dx_2/dT < 0$, т. е. растворимость кристаллического тела с повышением температуры уменьшается. Если $\Delta V_2^M > 0$, то парциальный объем смешения $\Delta V_2 > 0$ и, следовательно, $dx_2/dP < 0$ — растворимость кристаллического тела с увеличением давления уменьшается. Наоборот, $\Delta V_2^M < 0$ по модулю $|\Delta V_2^M| > |\Delta V_2^{\text{пл}}|$, то парциальный объем смешения $\Delta V_2 < 0$. Следовательно, $dx_2/dP > 0$ — растворимость с повышением давления возрастает. В общем случае соблюдается принцип Ле Шателье: если растворение сопровождается уменьшением объема системы, то с ростом давления она увеличивается. Если растворение происходит с увеличением объема системы, то с повышением давления растворимость падает.

7.3. Влияние давления на критические температуры растворения

Пригожин и Дефэй [2] сформулировали следующие термодинамические критерии ВКТР и НКТР:

- для ВКТР $(\partial^2 H / \partial x_2^2)_{T_c} < 0$ и $(\partial^2 S / \partial x_2^2)_{T_c} < 0$;

- для НКТР $(\partial^2 H / \partial x_2^2)_{T_c} > 0$ и $(\partial^2 S / \partial x_2^2)_{T_c} > 0$;

где H и S — энтальпия и энтропия.

Эти неравенства говорят о том, что в критической точке для системы с ВКТР изменение средних энтальпий и энтропий с составом системы выражается выпуклой кривой, а для систем с НКТР — вогнутой кривой. Следовательно, для систем с ВКТР H и S больше аддитивных значений, т. е. эти системы характеризуются *эндотермическим* смешением и энтропией смешения, большей идеального значения. Для систем с НКТР H и S меньше аддитивных значений, т. е. эти системы характеризуются *экзотермическим* смешением и энтропией смешения, меньшей идеального значения.

Влияние давления на $T_{кр}$ определяется соотношением [2]:

$$dT_{кр} / dP = -(\partial^2 V / \partial x_2^2) / (\partial^2 S / \partial x_2^2), \quad (7.2)$$

где V и S — объем и энтропия системы.

В верхней критической точке:

$$(\partial^2 S / \partial x_2^2) < 0. \quad (7.3)$$

В нижней критической точке:

$$(\partial^2 S / \partial x_2^2) > 0. \quad (7.4)$$

Из соотношений (7.2–7.4) следует, что вблизи ВКТР знак $dT_{кр}/dP$ противоположен знаку $(\partial^2 V / \partial x_2^2)$, вблизи НКТР знак $dT_{кр}/dP$ совпадает со знаком $(\partial^2 V / \partial x_2^2)$. Если объем раствора больше суммы объемов компонентов до смешения (растворение сопровождается расширением системы), то знак $(\partial^2 V / \partial x_2^2)$ отрицательный. Если смешение сопровождается сжатием, то знак $(\partial^2 V / \partial x_2^2)$ положительный.

При *эндотермическом* растворении (I) возможна только ВКТР. Могут быть реализованы следующие варианты:

- 1) образование раствора сопровождается расширением и $dT_{кр}/dP > 0$ (например, системы «фенол — вода», «полистирол (с $M < 10^4$) — циклогексан», «полиизобутилен — бензол»);
- 2) образование раствора сопровождается сжатием и $dT_{кр}/dP < 0$ (например, системы «гексан — нитробензол», «поливинилацетат — метанол»).

При *экзотермическом* растворении (II) возможна только НКТР. Могут быть следующие варианты:

- 1) образование раствора сопровождается расширением и $dT_{кр}/dP < 0$ (примеры неизвестны);
- 2) образование раствора сопровождается сжатием и $dT_{кр}/dP > 0$ (например, системы «CO₂ — о-нитробензол», «полиизобутилен — изооктан», «поливинилацетат — этилацетат»).

Влияние давления на критические температуры растворения полимерных систем Системы с ВКТР

В работе [3] для системы «ПС — н-пентан» обнаружено понижение температур бинадали с ВКТР и спинодали на несколько градусов при повышении внешнего давления от 50 до 200 бар ($1 \text{ Па} = 10^{-5} \text{ бар} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ атм}$).

Систематические исследования влияния давления на ВКТР растворов полимеров проведены Лехнером [4]. Им обнаружено: с увеличением P от 1 до 1800 бар θ_b -температура системы «ПС — транс-декалин» возрастает от 293 до 308 К, с ростом P от 1 до 400 бар θ_b системы «ПС — циклогексан» растет от 309.2 до 311.7 К, с ростом P от 1 до 200 бар θ_b системы «полиизобутилен — н-пентан» увеличивается от 334.7 до 363.2 К.

Авторы работы [5] исследовали систему «ПС — ацетон — диэтиловый эфир». При атмосферном давлении ПС не растворяется (полностью) ни в ацетоне, ни в диэтиловом эфире (ДЭЭ). Но дает растворы эфира в определенном температурно-концентрационном интервале при высоких давлениях. Авторы измеряли интенсивность проходящего через раствор света. Давление, при котором интенсивность прошедшего света становилась равной нулю (в результате помутнения раствора) при данном составе и температуре раствора, отвечало спинодали системы. Для системы «ПС — ДЭЭ» были обнаружены два участка с ограниченной растворимостью, разделенные областью гомогенных растворов. Низкотемпературное (эндотермическое) разделение, которое сдвигается в сторону низких температур при увеличении давления, и высокотемпературное (экзотермическое) разделение, которое сдвигается в область более высоких температур. Следовательно, давление приводит к улучшению растворимости ПС. Аналогичное явление было обнаружено и для растворов ПС в смешанном растворителе ацетон/ДЭЭ: температурно-концентрационная область существования гомогенных растворов расширяется при увеличении давления.

Авторы [6] показали для растворов ПС ($M = 1.15 \times 10^5$ и 7.19×10^5) в циклогексане, что зависимость ВКТР от давления описывается кривой с минимумом. С увеличением давления от атмосферного до $P \approx 18 \text{ МПа}$ ВКТР понижается, а затем возрастает. Система «ПС — циклогексан» была изучена и в работе [7], авторы которой обнаружили повышение ВКТР на 1–2 К при увеличении давления на 200 атм для ПС с $M = 82\,000$ и 400 атм для ПС с $M = 267\,000$. Повышение температур фазового разделения в системе «ПС — циклогексан» при увеличении давления авторы связывают с положительным значением объема смешения. По оценкам авторов, эта величина менее $0.001 \text{ см}^3/\text{г}$. Для этой же системы авторы работы [8] приводят следующие данные: $d\text{ВКТР}/dP = 0.0031 \text{ град/атм}$ (для ПС с $M = 3.7 \times 10^4$), -0.52 К/атм ($M = 11.0 \times 10^4$), -4.40 ($M = 67 \times 10^4$), -5.64 ($M = 145 \times 10^4$). Понижение ВКТР было обнаружено и для системы ПС — циклопентан: увеличение давления от 1 до 70 МПа понижает ВКТР на 10 К (ПС с $M = 6.7 \times 10^5$) и на 11 К (ПС с $M = 20 \times 10^5$) [9].

Авторы [10] получили следующие экспериментальные данные для растворов ПС и ПДМС: $(d\text{ВКТР}/dP) \text{ град/атм} \times 10^2 = 1.58$ (ПС — н-октакозан),

–1.11 (ПС — н-гексадекан), –5.48 (ПС — н-декан), –0.88 (ПДМС — н-эйкозан), –1.99 (ПС — метилфенилсилоксан).

Лехнер и Шульц с соавт. [11, 12], используя метод светорассеяния, обнаружили для системы «ПС — транс-декалин» (система с ВКТР) ухудшение растворимости компонентов с давлением, уменьшение A_2 и размеров макромолекул. Повышение θ_v при увеличении давления до 1800 бар составила 14 К.

Экспериментальные данные о зависимости критических температур от давления для смесей низкомолекулярных жидкостей с ВКТР приведены в монографии [13].

Системы с НКТР и ВКТР

Одной из первых работ по изучению влияния давления на НКТР систем «полимер — растворитель» является работа [14], авторы которой показали, что ПЭ растворим в пропане в любых соотношениях выше критического давления, названного верхним критическим давлением растворения (ВКДР). При 110°C ВКДР изменяется от 450 атм для фракции полимера с $M = 1.7 \times 10^4$ до 580 атм для образца с $M = 2.5 \times 10^5$.

Аллен и Бейкер [15] изучили фазовые переходы систем: «полипропиленоксид (ППО) — н-пентан (с НКТР)», «ПИБ — изопентан (с НКТР)», «ПИБ — бензол (с ВКТР < НКТР)» и «ППО — изобутан (НКТР < ВКТР)». Было показано, что $d\text{ВКТР}/dP \approx 0.005$ град/атм, $d\text{НКТР}/dP \approx 0.5$ град/атм.

Системы «ПС — метилацетат», «ППО — пропан» и «ПС — ацетон» были детально изучены Земаном и Паттерсоном [16]. Было обнаружено, что повышение давления увеличивает совместимость компонентов, что проявляется в соответствующем смещении ВКТР и НКТР по оси температур. Для системы «ПС — метилацетат» обнаружено [14] изменение вида фазовой диаграммы: диаграмма «песочные часы» с повышением давления превратилась в диаграмму с двумя бинодалями с НКТР > ВКТР, т. е. появилась область полной совместимости компонентов. Изменение КТР с давлением обнаружено [14] и для систем «полипропиленгликоль — пропан», «ПС — ацетон». Для системы «ПС — ацетон» уменьшение ВКТР составило 35 К и повышение НКТР 74 К с ростом давления от 20 до 100 бар. Для системы «ПС — метилацетат» усредненные значения производных составляют $d\text{НКТР}/dP = 0.47$ К/бар и $d\text{ВКТР}/dP = -0.06$ К/бар. С увеличением молекулярной массы ПС от 97200 до 1.8×10^6 $d\text{ВКТР}/dP$ изменяется от –0.018 К/бар до –0.082 К/бар, при этом $d\text{НКТР}/dP$ практически не меняется. Аналогичные данные для этой же системы были получены ранее в работе [17]: повышение давления до 4.5 МПа увеличивает НКТР на 5–10 К в зависимости от молекулярной массы ПС. Величина $d\text{КТР}/dP$ больше для НКТР, чем для ВКТР. При этом $d\text{НКТР}/dP$ не зависит от молекулярной массы ПС, а $d\text{ВКТР}/dP$ — зависит.

Растворы полидецилметакрилата были изучены в работе [18]. Было обнаружено для растворов в ряду растворителей «н-пентан — циклопентан — н-гексан — н-гептан — изооктан — толуол» повышение НКТР от 428 до 634 К. При этом с повышением давления растворимость возрастает, что проявляется в повышении НКТР. При этом $d\text{НКТР}/dP$ изменяется от 0.4 до 1.0 К/бар.

Системы «полиэтиленгликоль (ПЭГ) — трет-бутилацетат (ТБА)» и «ПЭГ — вода» изучены в работе [19]. Авторы показали, что с увеличением молекулярной массы ПЭГ ВКТР и НКТР системы «ПЭГ — ТБА» сближаются, что приводит к появлению фазовой диаграммы «песочные часы». Для системы «ПЭГ — вода» с уменьшением молекулярной массы ПЭГ НКТР возрастает и пограничная кривая становится замкнутой, т. е. появляется ВКТР, лежащая по оси температур выше НКТР. При этом НКТР с повышением давления возрастает: $d\text{НКТР}/dP = 0.004 \text{ К/атм}$.

В работе [20] приводятся экспериментально определенные значения величин $d\text{НКТР}/dP$ и $d\text{ВКТР}/dP$ ряда систем: $d\text{НКТР}/dP = 6.2 \text{ К/МПа}$ и $d\text{ВКТР}/dP = -2.4 \text{ К/МПа}$ (система «ПС — диэтиловый эфир»), 6.5 К/МПа и -1.10 К/МПа (ПС с $M = 6.7 \times 10^5$ — трет-бутилацетат), 6.8 и -1.75 (ПС с $M = 3.45 \times 10^6$ — трет-бутилацетат), для θ_n -температуры 45°С системы «полиэтиленгликоль — вода» повышение составляет 0.04 К/МПа .

Авторы [21] наблюдали повышение НКТР с увеличением давления для растворов полиизобутилена и полидиметилсилоксана в алканах. Для растворов ПИБ в ряду алканов от пропана до гексана $d\text{НКТР}/dP \approx 0.5 \text{ град/бар}$, для растворов ПДМС в ряду алканов от этана до бутана $d\text{НКТР}/dP \approx 0.9 \text{ град/бар}$.

В работе [22] было изучено влияние давления на НКТР системы «ПИБ — 2-метилбутан» с θ_n -температурой в 45°С . Определенная величина $d\text{НКТР}/dP$ составила 0.44 К/бар . Полученные данные подтверждаются величинами вторых вириальных коэффициентов: с увеличением давления A_2 возрастает.

Таким образом, давление почти всегда повышает НКТР. ВКТР может увеличиваться или уменьшаться с давлением, что определяется знаком объема смещения. При этом НКТР на порядки более чувствительна к изменению давления, чем ВКТР. При этом величина $d\text{НКТР}/dP$ практически не зависит от молекулярной массы полимера в отличие от $d\text{ВКТР}/dP$.

Давление изменяет критические температуры и для смесей полимеров. В работе [23] приведены экспериментальные и теоретические результаты исследования влияния давления на бинадаль с ВКТР смесей олигомерных полистирола и полибутадиена. Обнаружено повышение ВКТР с давлением. Определенные значения величины $d\text{ВКТР}/dP$ изменяются в диапазоне $15.1\text{--}8.0 \text{ град/атм}$. С увеличением молекулярной массы олигомеров $d\text{ВКТР}/dP$ возрастает. Для систем с НКТР («сополимер этилена с винилацетатом — хлорированный полиэтилен», «полиэтиленсульфон — полиэтиленоксид») обнаружено улучшение совместимости компонентов с давлением. Величины $d\text{НКТР}/dP$ составили 0.020 град/атм («СЭВА — ХПЭ») и 0.045 град/атм («ПЭС — ПЭО»).

Улучшение взаимной растворимости компонентов с давлением обнаружено [24] и для системы «САН — ПММА» с НКТР. Определенная величина $d\text{НКТР}/dP$ составила 0.1 град/МПа .

Повышение давления влияет и на фазовые жидкокристаллические переходы. Так, в работе [25] показано, что 2%-ный раствор поли-*n*-бензамида в ДМАА при повышении давления до 12 кбар переходит в анизотропный гель. После снятия давления через сутки снова образуется изотропный раствор.

Влияние давления на термодинамические свойства и фазовые переходы полимерных систем рассмотрены в работах [26–30].

7.4. Влияние отрицательного давления на фазовые переходы в растворах полимеров

В молекулярно-кинетической теории газов давление P вводится как сила F , действующая на единицу площади S , обусловленная ударами молекул о стенку сосуда, в котором находится газ. С уменьшением числа частиц (плотности газа) давление также уменьшается. При нулевой плотности (для вакуума) давление газа равно нулю. Отсюда следует, что отрицательного давления в системе быть не может. Но эти рассуждения применимы только для газов [31]. В определении $P = F/S$ сила F является векторной величиной. При сжатии системы давление в ней увеличивается, а при растяжении — уменьшается. И при сильном растяжении можно говорить о создании отрицательного давления в системе. Это нельзя сделать с газами, но можно реализовать с твердыми телами и жидкостями. Проблема в том, как поддерживать структуру жидкости и предотвратить ее разрешение при увеличении растяжения, т. е. при отрицательном давлении. В 1662 г. Гюйгенс провел эксперимент с длинной Торричеллевой трубкой, которую он полностью заполнил ртутью и перевернул, опустив вертикально в сосуд с ртутью. При этом столб ртути высотой почти 2 м удерживался в трубке, хотя внешнее давление в 1 атм может поддерживать только 760 мм рт. ст. Авторы [31] посчитали давление для высоты 152 см и получили давление для Hg в трубке: -1 атм, т. е. ртуть находится при отрицательном давлении. Отрицательное давление (в несколько десятков МПа) может существовать в жидкости от нескольких минут до нескольких дней. Хотя жидкость под отрицательным давлением не является термодинамически равновесной системой. Авторы [31] описывают динамические и статические методы создания отрицательного давления в жидкости и приводят определенную ими диаграмму $P-T$ для раствора ПС в пропионитриле (система с НКТР) с массовой долей $\omega_{\text{ПС}} = 0.20$ в диапазоне давлений от 5 до -0.6 МПа. Участок пограничной кривой при отрицательных давлениях является продолжением ветвей кривой помутнения, определенных при положительном давлении. В работе [32] эти же авторы определяли критические температуры систем «ПС — метилацетат» и «ПС — этилформат» при положительном и отрицательном давлении. Они показали, что качество растворителя зависит от давления: θ -растворитель при положительном давлении становится плохим растворителем при отрицательном давлении. И наоборот, плохой при отрицательном давлении растворитель может стать θ -растворителем при положительном давлении.

Рассмотрению термодинамической устойчивости жидкости при отрицательном давлении посвящена работа [33].

**ЧАСТЬ III. ФАЗОВЫЕ
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ
ПЕРЕХОДЫ
ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

ГЛАВА 1. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВ

В настоящее время выделяют четыре типа фазового состояния веществ: кристаллическое, аморфное (жидкое), газообразное, жидкокристаллическое. Вещества, находящиеся в различных фазовых состояниях, отличаются порядком расположения структурных элементов (молекул, атомов, ионов) в пространстве.

Кристаллическое фазовое состояние характеризуется наличием дальнего порядка. Дальним порядком называется такой порядок в расположении структурных элементов, который сохраняется на расстояниях много больших, чем размер самих структурных элементов. Этот порядок может существовать в одном, двух или трех измерениях.

Аморфное фазовое состояние характеризуется ближним порядком. Ближним порядком называется такой порядок в расположении структурных элементов, который сохраняется на расстояниях, соизмеримых с размерами самих структурных элементов. В аморфном фазовом состоянии находятся все жидкости (за исключением ртути), а также стекло, канифоль и другие твердые некристаллические вещества.

В газообразном фазовом состоянии вещество не обладает каким-либо порядком в расположении структурных элементов.

Термин «жидкие кристаллы» содержит в себе противоречие. Под кристаллами понимают анизотропные твердые вещества, обладающие, как правило, очень низкой деформацией даже под действием больших внешних нагрузок. С другой стороны, под жидкостями подразумевают легколетучие вещества (по сравнению с большинством кристаллов), которые в равновесном состоянии обладают изотропией физических свойств. Между тем более ста лет назад было установлено [1], что у некоторых веществ органической природы, находящихся в расплавленном состоянии, т. е. способных течь, обнаруживается анизотропия оптических свойств (двулучепреломление). Впервые такое вещество было описано в 1888 г. Рейнитцером, профессором Ботанического института Высшей технической школы в Граце (Австрия). Он занимался изучением физиологической активности холестерина, химическая формула которого тогда еще не была известна. Для ее уточнения Рейнитцер синтезировал производные холестерина и определял их температуры плавления. Он обнаружил, что холестерилбензоат при 145.5°C плавится, переходя вначале в мутную жидкость, и лишь при дальнейшем нагревании при 178.5°C переходит в прозрачный расплав. В отличие от температуры плавления, температуру, при которой наступало просветление, Рейнитцер назвал температурой просветления. Показатели преломления мутного расплава, измеренные в двух перпендикулярных направлениях, оказались разными, что свидетельствовало об его анизотропии. Поэтому он предположил, что мутный расплав состоит из двух веществ. Рейнитцер тщетно пытался разделить эти вещества и, не добившись успеха, отправил холестерилбензоат физики профессору Леману в Дрезден для исследования. Леман, проведя исследования с помощью поляризационного микроскопа, пришел к выводу, что мутный

расплав ни в коем случае не состоит из двух различных жидкостей, а представляет собой единственную кристаллическую жидкость. Таким образом, именно Леман ввел термин «жидкий кристалл». В 1890 г. он обнаружил жидкие кристаллы олеата аммония, пара-азоксианизола и пара-азоксифенетола.

Сущность ЖК состояния заключается в том, что некоторые вещества при достижении температуры, отвечающей разрушению трехмерной кристаллической решетки, не переходят непосредственно в изотропную жидкость, а сохраняют упорядоченность во взаимном расположении молекул. В ЖК системах порядок не трехмерный, а, по определению Грея, двух- или одномерный, т. е. упорядоченность частично нарушается, но всегда сохраняется дальний порядок в одном или двух направлениях. Это и обуславливает, с одной стороны, достаточную подвижность (способность к необратимым деформациям), а с другой стороны, проявление анизотропии физических свойств в отличие от жидкостей, обладающих ближним порядком.

Более подробное изучение ЖК веществ показало, что переходы от кристаллического состояния к ЖК и далее к жидкому (аморфному) представляют собой фазовые переходы первого рода и что жидкие кристаллы находятся в особом фазовом состоянии, которое не может быть сведено ни к обычному кристаллическому, ни к аморфному.

Жидкокристаллическое состояние — это термодинамически устойчивое фазовое состояние, при котором вещество сохраняет постоянство анизотропии физических свойств, присущую твердым кристаллам, и текучесть, характерную для жидкостей [2].

В связи с тем, что ЖК состояние находится между кристаллическим и аморфным, оно получило наименование мезоморфного («мезос» по-гречески означает средний, промежуточный). Термин «мезоморфная фаза», или «мезофаза», ввел Фридель в 1922 г.

У большинства жидких кристаллов мезофазы энантиотропны, т. е. они возникают и при плавлении твердого кристалла, и при его охлаждении. Однако у некоторых жидких кристаллов мезофазы монотропны, они возникают только при охлаждении [3].

Основной причиной перехода вещества после достижения точки плавления в ЖК состояние является асимметричное строение молекул. Все вещества, у которых наблюдается переход в мезофазу, состоят из удлиненных молекул. При достижении $T_{пл}$ энергия кристаллической решетки оказывается недостаточной, чтобы удерживать молекулы в строго фиксированном состоянии, и трехмерная решетка разрушается. С другой стороны, анизотропия молекул оказывается одним из важных факторов, способствующих сохранению некоторой взаимной упорядоченности. Необходима дополнительная кинетическая энергия, чтобы нарушить и этот относительный порядок. Таким образом, происходит как бы ступенчатый переход от истинно кристаллического порядка к беспорядочному, аморфному, состоянию вещества. Каждая из этих «ступеней» характеризуется строго определенной скрытой теплотой превращения. Как правило, скрытая теплота перехода из ЖК состояния в аморфное невелика [3]. Основное

изменение происходит при первичном разрушении трехмерной кристаллической решетки.

Как было указано выше, в ЖК системах наблюдается одно- и двумерный порядок [1]. Одномерное упорядочение молекул означает наличие порядка только вдоль оси молекул (рис. 1.1).

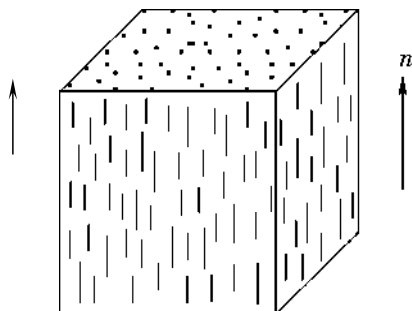
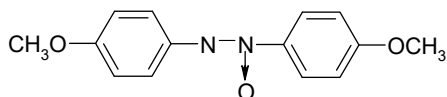


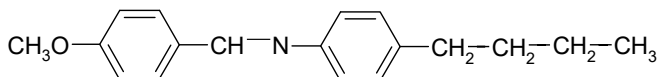
Рис. 1.1

Нематическая мезофаза [3]

Центры тяжести отдельных молекул не координированы друг относительно друга, а сами молекулы могут иметь произвольный азимутальный разворот по основной оси. Такой тип структуры носит название нематического. Этот термин обязан своим происхождением тому, что дисинклинации — разрывы непрерывности среды, обусловленные переходами от одного направления ориентации молекул к другому, имеют вид нитей (от *греч.* «нематос» — нитевидный). Нематические системы — это первый тип ЖК систем. Примером может служить *n*-азоксианизол (ПАА) [3]



и метоксибензилиден-*n*-бутиланилин (МББА) [3]



Более упорядоченными, чем нематические жидкие кристаллы, являются так называемые холестерические системы (рис. 1.2).

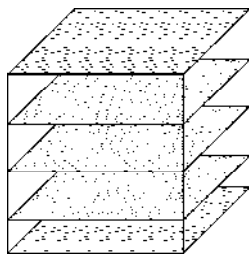
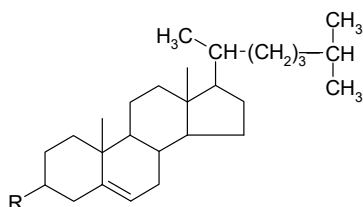


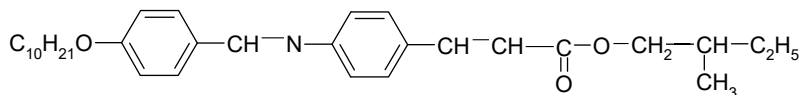
Рис. 1.2

Холестерическая мезофаза [3]

Они представляют собой в структурном отношении сочетание параллельных нематических слоев, причем направление осей молекул в каждом последующем слое повернуто на определенный угол по отношению к направлению осей в предыдущем слое. Таким образом, возникает своеобразная спираль, шаг которой может иметь размеры в несколько сотен нм. Эквидистантное расположение параллельных слоев и постоянство шага спирали позволяет формально отнести этот тип структуры к двумерной, но ориентация молекул в слоях имеет нематический характер, вследствие чего иногда холестерические жидкие кристаллы рассматривают как разновидность нематических. Холестерические жидкие кристаллы называются так потому, что в большинстве случаев это сложные эфиры холестерина:



где R — остаток соответствующей кислоты. Но сложные эфиры холестерина не являются единственными представителями холестериков. Холестерическую мезофазу образуют также другие соединения, например, 4'-(4-метоксибензилиденамино) арилциннамат в интервале температур 82–102°C [3].



Все такие соединения содержат асимметрический (хиральный) атом углерода. Хиральность — основа формирования холестерической мезофазы. Если мезогенное соединение способно образовывать нематическую мезофазу и его молекулы хиральны, образуется холестерическая мезофаза. Об этом говорит тот факт, что добавление в нематик небольших количеств холестерика или хирального соединения, не являющегося мезогенным, переводит его в холестерик. В то же время рацемическая смесь двух холестериков образует нематическую мезофазу. Следует заметить, что при изменении внешних условий шаг спирали может изменяться на дискретные величины вплоть до бесконечности. При этом холестерический кристалл переходит в нематический.

Наиболее упорядоченными являются смектические жидкие кристаллы. Они представляют собой как бы двумерные кристаллы: центры масс молекул располагаются в слоях, но директор n каждого слоя уже не лежит в плоскости слоя, а образует с ним некоторый угол. По характеру упорядочения в слоях смектические жидкие кристаллы делятся на две группы: с неупорядоченными и с упорядоченными слоями.

Смектики с неупорядоченными слоями характеризуются тем, что центры масс молекул в слоях расположены хаотично. В этой группе известны несколь-

ко подгрупп смектиков, отличающихся различным углом ω между директором и направлением, перпендикулярным к слою.

К первой подгруппе принадлежат смектики, для которых $\omega = 0$. У них длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям (рис. 1.3).

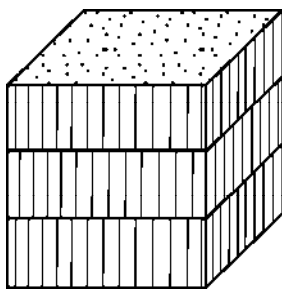
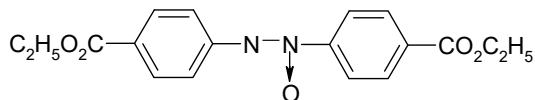


Рис. 1.3

Смектическая А мезофаза [3]

Эти жидкие кристаллы обычно называют *смектиками А*. Они наиболее часто встречаются среди смектических кристаллов. Типичным примером смектика А является этиловый эфир *n*-азоксибензойной кислоты (ЭАБ) [3]

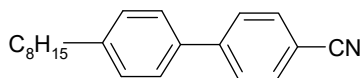


в интервале температур 114–120°C.

Частным случаем смектиков А являются смектические жидкие кристаллы с двойными слоями. Такая структура возникает тогда, когда молекулы жидкого кристалла содержат ионную часть и неполярный углеводородный «хвост». В пределах одного смектического слоя молекулы располагаются таким образом, что все углеводородные «хвосты» ориентированы в одну сторону. Но в соседнем слое, составляющем с первым один двойной слой, эти «хвосты» ориентированы в противоположную сторону, так что в целом образуется неполярная структура. Примером таких смектиков А с двойными слоями, по-видимому, является стеарат таллия $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO-Tl}$ в интервале температур 119–167°C [3].

Условие $\omega = 0$ предполагает, что толщина слоев равна длине молекул мезогена. У большинства смектиков это так и есть. Но у некоторых толщина слоев больше или меньше длины молекул. Это обусловлено особенностями молекулярной структуры.

Например, у 4-циано-4'-*n*-октилбифенила



толщина слоев в 1.4 раза больше длины молекулы. Здесь, по-видимому, также образуется структура с двойными слоями, причем молекулы одного слоя входят в промежутки между молекулами другого слоя.

В случае, когда толщина слоя меньше длины молекулы, правдоподобным кажется предположение, что молекулы свободно вращаются по образующей конуса. При этом корреляция между вращениями молекул в соседних слоях отсутствует, и это приводит к усредненной структуре смектика *A*.

Смектики с неупорядоченными слоями, для которых $\omega \neq 0$, называются смектиками *C*, или наклонными смектиками (рис. 1.4).

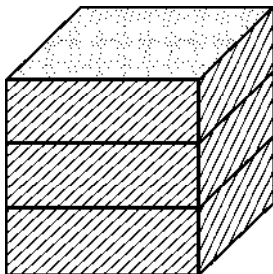
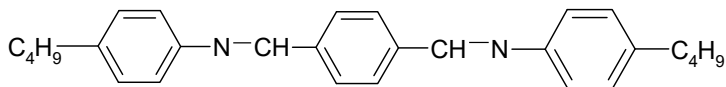


Рис. 1.4

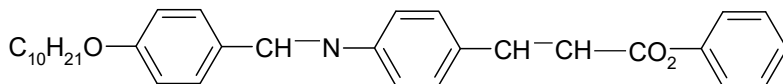
Смектическая *C* мезофаза

Среди них принято различать смектики *C* с небольшими ($\omega < 30^\circ$) и большими ($\omega \approx 45^\circ$) углами между директором и нормалью к слою. При повышении температуры смектики *C* с небольшим углом наклона переходят в смектики *A*. Однако у некоторых соединений, таких как терефтал-бис-4-*n*-бутиланилин (ТББА)

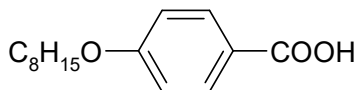


в интервале температур 114.1–172.5°C, где существует смектическая *C* фаза, угол ω зависит от температуры и при ее повышении уменьшается до нуля.

У других смектиков *C* с небольшим углом наклона, таких как *n*-фенил-4(4'-*n*-децил-оксипбензилиденамино)циннамат [3]



угол ω не зависит от температуры. В этом случае следует предположить, что в смектической *A* фазе молекулы свободно вращаются по образующей конуса и переход в смектик *C* связан с заторможенностью этого вращения. Смектики *C* с большим углом ω не имеют мезофазы *A*, и их угол ω не зависит от температуры. Таким смектиком *C* является *n*-*n*-октил-оксипбензойная кислота



при температурах между 100.7 и 107.5°C.

Если молекулы смектогенного вещества хиральны, то образуется закрученная смектическая мезофаза *C** (рис. 1.5).

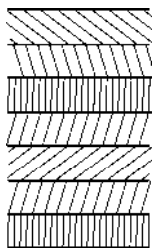
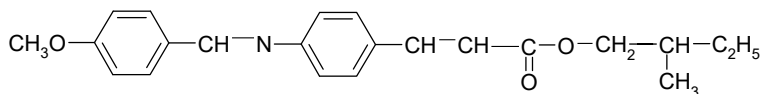


Рис. 1.5

Смектическая C^* мезофаза. «Гвоздиками» показаны молекулы, наклоненные к плоскости рисунка [3]

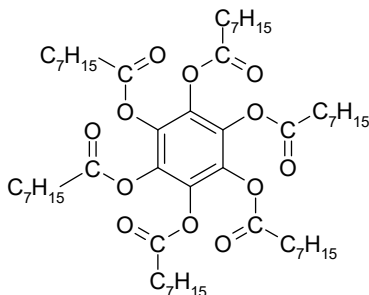
В таких структурах директор поворачивается по образующей конуса при переходе от одного слоя к другому. Такая структура напоминает холестерик. Одним из смектиков, обладающим спиральной смектической структурой, является *n*-децилоксибензилиден-*n*-амино-2-метилбутилциннамат (ДОБАМБЦ)



Это соединение имеет еще одну интересную особенность. В мезофазе C^* наряду с упорядочением длинных осей молекул возникает упорядочение дипольных моментов. Таким образом, это соединение обладает сегнетоэлектрическими свойствами в интервале между двумя температурами перехода (76 и 95°C) в другие мезофазы [3].

Смектики с упорядоченными слоями изучены менее полно. Но уже сейчас ясно, что в этих смектиках центры масс молекул в слоях образуют двумерную решетку. Однако в отличие от истинно кристаллического вещества, здесь имеет место свободное скольжение слоев относительно друг друга и в большинстве случаев — вращение молекул вокруг их длинных осей.

Также возможны и другие типы ЖК упорядочения, которые не укладываются в выше приведенную классификацию. К одному из них относятся так называемые дискообразные жидкие кристаллы, или *дискотики* [3]. Их молекулы имеют симметричную разветвленную форму, которую условно можно аппроксимировать плоским диском. Например, такими молекулами обладает бензол-гекса-*n*-гептаноат



Это соединение является дискотиком в интервале температур 81.2–87.0°C [3].

Упорядочение молекул в дискотиках слоистое, похожее на смектическое. Молекулы лежат в плоскости слоев, образуя плотную гексагональную упаковку (рис. 1.6).

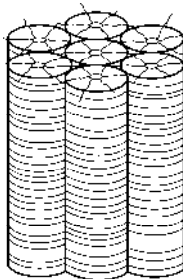


Рис. 1.6
Дискообразная мезофаза [3]

Жидкие кристаллы, образующиеся при охлаждении или нагревании индивидуальных веществами, называются *термотропными*. Жидкие кристаллы, образующиеся при растворении веществ, называются *лиотропными*.

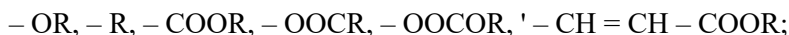
В литературе [4] мезогенные соединения подразделяются, в зависимости от их химического строения, на следующие группы:

- 1) ароматические соединения без мостиковых групп;
- 2) гетероароматические соединения без мостиковых групп;
- 3) ароматические соединения с одной мостиковой группой;
- 4) ароматические соединения с несколькими одинаковыми мостиковыми группами;
- 5) ароматические соединения с несколькими различными мостиковыми группами;
- 6) стильбены, амиды карбоновых кислот, производные гидразина и глиоксаля;
- 7) ароматические карбоновые кислоты;
- 8) соли карбоновых кислот и аммониевые соли;
- 9) алициклические и алифатические соединения.

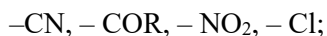
В соответствии с этой классификацией ниже перечислены различные фрагменты, используемые при синтезе мезогенных соединений:

- концевые группы в мезогенных соединениях (R — n -алкил; R' — разветвленный или ненасыщенный алкил);

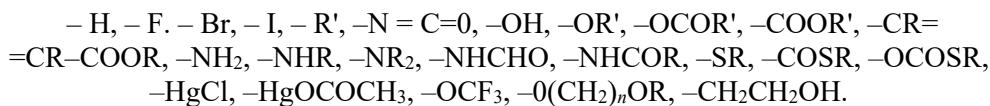
- наиболее часто используемые:



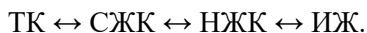
- часто используемые:



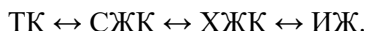
- редко используемые:



Если одно и то же вещество обладает нематической и смектической фазами, то температура смектической фазы оказывается всегда ниже температуры нематической. При нагревании или при охлаждении вещества, молекулы которого симметричны, фазовые переходы от твердых кристаллов (ТК) к изотропной жидкости (ИЖ) происходят обычно по схеме



При этом температуры переходов являются воспроизводимыми и обратимыми в случае энантиотропных переходов. В веществах, молекулы которых оптически активны, фазовые переходы осуществляются по схеме



Специфика ЖК состояния полимеров

Все положения о низкомолекулярных ЖК системах сохраняют свою силу в отношении высокомолекулярных ЖК систем. Специфика полимеров такова, что для них характерны неравновесные состояния и проявление некоторых особенностей, свойственных ЖК состоянию тогда, когда в действительности полимер находится в аморфном, а не в мезоморфном состоянии. Так, большинство волокон из гибкоцепных полимеров подвергается ориентационной вытяжке в процессе их получения. Если вслед за этим произошло стеклование полимерной системы, то ориентированное состояние сохраняется практически бесконечно долго. Об этом свидетельствуют сохранение высокой прочности волокон на разрыв, в несколько раз превосходящей прочность изотропного материала, а также высокое и устойчивое во времени значение двойного лучепреломления. Однако полученная структура является неравновесной, так как после длительного нагревания и медленного охлаждения до исходной температуры в системе наблюдается отчетливая тенденция к разупорядочению, которая проявляется в снижении анизотропии свойств [1].

Следует иметь в виду еще одно обстоятельство, которое связано с характеристикой ЖК состояния полимеров. Для этих систем характерно в случае склонности полимера к кристаллизации образование так называемых паракристаллических систем. Понятие о паракристаллическом состоянии как об искаженной кристаллической решетке было введено Хоземаном. Имея в виду, что паракристаллическое состояние обусловлено только нарушениями истинной трехмерной кристаллической решетки, а не является универсальным состоянием с определенной системой отклонения от идеальной кристаллической структуры, следует считать, что паракристаллы не являются жидкими кристаллами. Собственно, понятие «паракристалл» появилось при разработке системы анализа рентгенограмм полимеров на основе использования оптических моделей с различными типами функций распределения рассеивающих центров.

Различия в фазовых превращениях с переходом в ЖК состояние между низкомолекулярными веществами и полимерами следует искать не в особом термодинамическом поведении мезофазы, а, скорее, в кинетике этих превращений. Более высокие скорости фазовых переходов в низкомолекулярных системах вполне понятны, так же как и малые скорости таких превращений в поли-

мерах. Это общее свойство полимерных систем и переходы в ЖК состояние и особенно из него в кристаллическое, подобно прямому переходу из аморфного в кристаллическое, могут сопровождаться такими большими периодами индукции, которые несопоставимы с временем наблюдения.

Следует отметить, что жесткоцепные полимеры как наиболее вероятные объекты, образующие жидкие кристаллы благодаря высокой геометрической анизотропии молекул, плавятся при температурах, лежащих за пределами их интенсивного термического распада. Поэтому трудно ожидать от полимеров (за редким исключением) термотропных ЖК систем. Вероятно, это дало основание считать Джейлу, что принципиальное различие между полимерными и низкомолекулярными ЖК системами заключается в образовании только лиотропных жидких кристаллов. Хотя в настоящее время известны и термотропные высокомолекулярные ЖК системы, например расплав полипропилена, гидроксипропилцеллюлозы, а также системы на основе блок-сополимеров [5, 6]. Таким образом, указанное Джейлом различие не является принципиальным.

К причинам, вызывающим появление мезофазы в полимерных системах, относятся [1] следующие.

1. Упорядочение, обусловленное взаимодействием боковых групп (привесков) в полимерных цепях. Способность к кристаллизации боковых привесков достаточно большой протяженности не приводит к трехмерному упорядочению в силу того, что реализации такой трехмерной упаковки препятствует связь боковых привесков с основной цепью макромолекулы. Относительная гибкость основной цепи позволяет боковым группам принять взаимно упорядоченное состояние, но оно не является предельным, как это было в случае несвязанных боковых групп, а представляет собою термодинамически устойчивое, но не трехмерное упорядочение. Такие системы могут быть образованы полимерами с удлиненными алкильными боковыми цепями.

2. Упорядочение, обусловленное взаимодействием одноименных последовательностей (блоков) в блок-сополимерах. Взаимная термодинамическая несовместимость разноименных блоков приводит в определенных условиях к сегрегации этих блоков, которые не являются кинетически независимыми, что и обуславливает несовершенную (не трехмерную) упорядоченность. Регулярность взаимного размещения агрегатов блоков приводит к образованию своеобразных «суперкристаллов». Подобные структуры не являются кристаллами в обычном смысле слова. Одновременно они отличны и от типичных жидких кристаллов.

3. Упорядочение за счет жесткости макромолекул. Взаимное расположение жестких макромолекул в расплавах и растворах не может быть беспорядочным, как это типично для полимеров с большой гибкостью цепи. Полимерные системы с жесткими макромолекулами самопроизвольно переходят в упорядоченное состояние, которое не достигает трехмерного порядка, а ограничено одно- или двумерным упорядочением.

Степень ориентационного порядка во многом определяется гибкостью макромолекулы, мерой которой является сегмент Куна — А. Под сегментом Куна понимают наименьший отрезок цепи макромолекулы, перемещающийся в простран-

стве в результате теплового движения независимо от соседних аналогичных отрезков. Ниже в таблице 1.1 приведены значения сегмента Куна и величины внутримолекулярного ориентационного порядка Q различных полимеров.

Таблица 1.1

Величины Q и A для полимеров разной молекулярной массы [4]

Полимер	A , нм	$M \times 10^{-3}$	Q
Поли- γ -бензил-L-глутамат	240	33–330	0.88–0.38
Полибутилизотиоцианат	100	15–150	0.76–0.19
Полихлоргексизотиоцианат	48	24–240	0.57–0.10
Поли-пара-бензамид	110	5.5–55	0.45–0.18
Поли-пара-фенилентерефталамид	65	5.5–55	0.46–0.13
Поли-пара-амидгидразид	45	5.5–55	0.39–0.09
Поли-мета-фениленизофталамид	5	5.9–59	0.1–0.01
ДНК	90	58.3–583	0.72–0.17
Лестничный полифениленсилоксан	20	31–310	0.34–0.04
Нитрат целлюлозы	23	17.3–173	0.37–0.05
Этилцеллюлоза	20	14–140	0.33–0.05
Фенилкарбанилат целлюлозы	16	23–230	0.28–0.04
Полистирол	2	12–120	0.04–0.004
Полиэтилен	2	3.3–33	0.04–0.004
Полиметилметакрилат	2	12–120	0.04–0.004

Из таблицы следует, что с увеличением гибкости макромолекул (уменьшением сегмента Куна) и молекулярной массы полимера величина внутримолекулярного ориентационного порядка уменьшается.

Необходимо отметить, что жесткоцепные полимеры переходят в ЖК состояние чаще всего в растворах, чем в расплавах. Рассмотрению свойств растворов таких полимеров посвящен следующий раздел.

ГЛАВА 2. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРОВ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Чисто качественное рассмотрение растворов жесткоцепных полимеров, молекулы которых представляют собой негибкие стержни, приводит к выводу, что только в относительно разбавленных растворах возможно независимое положение (свободная ориентация) каждой молекулы. По мере увеличения числа макромолекул в заданном объеме раствора вероятность произвольной ориентации жестких стержней становится все меньше, и при достижении некоторой критической концентрации полимера дальнейшее увеличение числа макромолекул в этом объеме окажется невозможным без взаимного упорядочения части их. Поэтому должно последовать разделение на две фазы, в одной из которых макромолекулы упорядочены, а в другой сохраняют произвольную взаимную ориентацию. При еще большем возрастании концентрации полимера доля упорядоченной фазы будет расти, и, в конце концов, система вновь станет однофазной, причем все макромолекулы будут взаимно упорядочены [1–3].

Первая молекулярная теория нематического упорядочения была предложена Онзагером в 1949 г. [4] для раствора цилиндрических длинных жестких стержней длиной L и диаметром d ($L \gg d$). Такая система является моделью для раствора предельно жесткоцепных макромолекул, гибкость которых столь незначительна, что она не успевает проявляться на длине L . Онзагер рассмотрел случай атермического раствора, когда между стержнями действуют лишь силы отталкивания за счет их взаимной непроницаемости и жидкокристаллическое упорядочение происходит по чисто стерическим причинам. Он показал, что:

- 1) ориентационное упорядочение в растворе длинных жестких стержней является фазовым переходом первого рода, происходящем при низких концентрациях стержней в растворе ($\phi_2 \sim d/L \ll 1$);
- 2) при $\phi_2 < \phi_{2i}$ раствор является изотропным, при $\phi_2 > \phi_{2a}$ он анизотропен, а при $\phi_{2i} < \phi_2 < \phi_{2a}$ раствор расслаивается на изотропную и анизотропную фазы, причем

$$\phi_{2i} = 3.34(d/L); \phi_{2a} = 4.49(d/L); \quad (2.1)$$

- 3) параметр порядка $Q = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$ в точке возникновения ЖК фазы (т. е. при $\phi_2 = \phi_{2a}$) равен $Q = 0,84$.

Другой подход к решению задачи о ЖК упорядочении в растворе жестких стержней был развит Флори в 1956 г на основе решеточной теории растворов [5]. Он нашел следующее выражение для изменения свободной энергии:

$$\Delta G_{см}/(RT) = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 - (n_1 + y n_2) \ln [1 - \phi_2(1 - y/x)] - \\ - n_2 [\ln(xy_2) - y + 1] + \chi_1 x n_2 \phi_1, \quad (2.2)$$

где ϕ_1 и ϕ_2 — объемные доли растворителя и полимера соответственно; n_1 и n_2 — числа молекул соответственно растворителя и полимера; χ_1 — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса; y — параметр разориентации макромолекул; x — степень асимметрии молекулы ($x = L/d$ L — длина молекулы; d — диаметр молекулы).

В результате минимизации свободной энергии системы $\Delta G_{\text{см}}$ было найдено [5], что критическая объемная доля полимера ϕ_2^* , при которой возникает ЖК фаза при $x > 10$ с точностью до 2% равна

$$\phi_2^* \cong \frac{8}{x} \left(1 - \frac{2}{x} \right). \quad (2.3)$$

На основе теории Флори была построена фазовая диаграмма раствора жесткоцепного полимера.

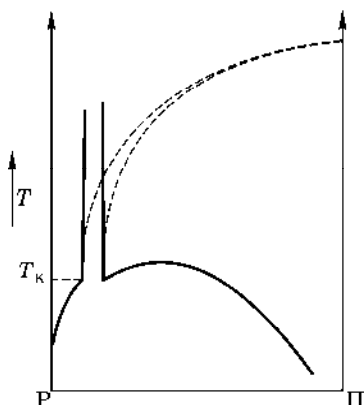


Рис. 2.1

Диаграмма состояния для системы «жесткоцепный полимер — растворитель» по теории Флори (пунктирная кривая — отклонение от теории, обусловленное влиянием температуры на состав фаз)

Для границ области расслоения в случае атермического раствора при $x \geq 200$ Флори нашел:

$$\phi_i = 8/x, \quad \phi_a = 12.5/x. \quad (2.4)$$

Решеточная модель Флори, несмотря на ее искусственный характер, может быть с успехом применена для решения ряда конкретных задач в тех случаях, когда другие подходы приводят к слишком сложным вычислениям [1]. Ниже приведены примеры фазовых диаграмм, полученных экспериментально.

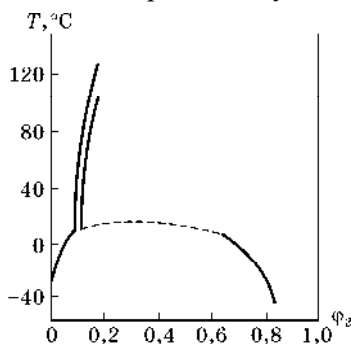


Рис. 2.2

Фазовая диаграмма системы «ПБГ — ДМФА» [6]

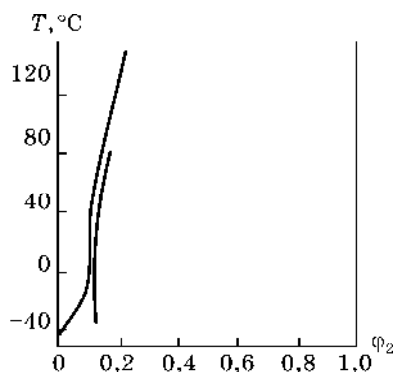


Рис. 2.3

Фазовая диаграмма системы «поликарбобензоксизин — ДМФА» [6]

Фазовая диаграмма системы «ПБГ — ДМФА», экспериментально определенная Миллером и сотр. [6] методами поляризационной микроскопии, вискозиметрии и ЯМР, достаточно хорошо соответствует теоретической диаграмме Флори, как об этом можно судить по рисунку 2.2. На экспериментальной диаграмме пунктиром обозначена область, определенная недостаточно точно. Согласно расчетам Флори, эта область относится к району сосуществования двух анизотропных фаз и достаточно узка по протяженности.

На диаграмме системы «поликарбобензоксизин — ДМФА» [6] наблюдается узкая область сосуществования изотропной и анизотропной фаз, которая начинает расширяться лишь при очень низких температурах. Хотя достаточно высокая температура заморозания ДМФА не позволяет получить экспериментальные точки в области, где составы сосуществующих фаз приближаются соответственно к чистому растворителю и к чистому полимеру, тем не менее тенденция к переходу в эту область совершенно очевидна.

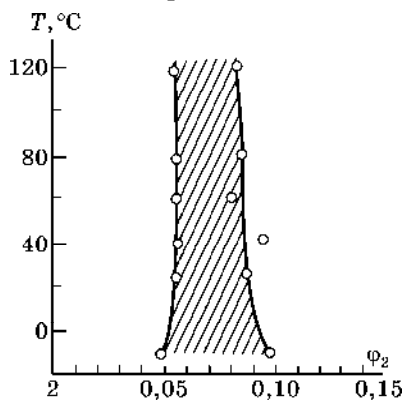


Рис. 2.4

Фазовая диаграмма системы «ПБА — ДМАА» (+3% масс. LiCl) [7]

Диаграмма, представленная на рисунке 2.4, получена Иовлевой и Папковым с сотр. [7]. Видно, что она представляет собой ту часть теоретической диаграммы, которая отвечает узкой области сосуществования изотропной и анизотропной фаз.

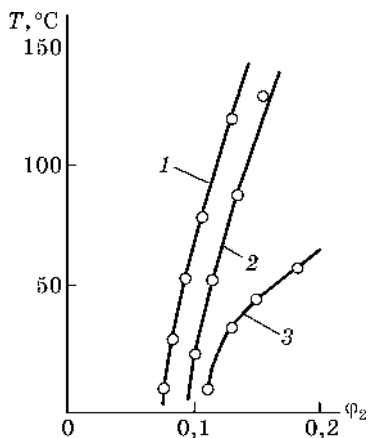


Рис. 2.5

Фазовая диаграмма системы «ПФТА — 98%-ная H₂SO₄» [8] (1 и 2 — кривые составов сосуществующих изотропной (1) и анизотропной (2) фаз; 3 — кривая перехода анизотропного раствора в твердое состояние)

На рисунке 2.5 изображена фазовая диаграмма системы «ПФТА — 98%-ная H₂SO₄» [8]. Как видно, равновесие фаз передается системой сложных кривых, в принципе напоминающих теоретическую диаграмму Флори. Одновременно с узкой областью сосуществования анизотропной и изотропной фаз (кривые 1 и 2) при пониженных температурах наблюдается область составов, где совершается переход текучего анизотропного раствора в твердое состояние (кривая 3) (сходна по форме с граничной линией двух анизотропных фаз на диаграмме Флори).

Фазовые диаграммы построены для систем: «ПБА — ДМАА» [9], «ПБГ — бензиловый спирт» [10], «ПФТА — H₂SO₄ — вода» [11], «ПБГ — м-крезол» [12], «сополимер парафенилен-диамина с терефталевой кислотой — H₂SO₄» и «сополимер парафенилендиамина с 4,4'-(дифенилдикарбоновой кислоты) — H₂SO₄» [13], «ПБГ — дихлоруксусная кислота» [14], «полигексизоцианат — тетрачлорэтан и поли(50% бутил- + 50% *n*-анизол-3-про-пил)изоцианат — тетрачлорэтан» [15], «сополимер *n*-фенилентерефталамида и бензимидазола — H₂SO₄» [16].

Ведя речь о полимерных ЖК системах, нельзя не упомянуть работы, касающиеся исследований ЖК состояния целлюлозы и ее производных [17]. Целлюлоза — один из наиболее распространенных природных полимеров — широко используется в различных областях народного хозяйства. Жидкокристаллическое состояние в растворах и расплавах ряда производных целлюлозы было обнаружено в 1980-е годы. Ряд исследований по структуре молекул целлюлозы и ее производных показал, что они имеют жесткую спиральную конформацию в упорядоченных областях, которая стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Если при растворении указанных полимеров внутримолекулярные Н-связи сохраняются, то молекулы остаются жесткоцепными и, следовательно, способны упорядочиваться и образовывать мезофазы. Если же при растворении внутримолекулярные Н-связи разрушаются, то молекулы цепи становятся гибкими и, как следствие, перестают упорядочиваться. Потому для реализации ЖК состояния растворов целлюлозы и ее производных используют так называемые спи-

рализующие растворители, которые разрывают только межмолекулярные Н-связи (ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксан, хлорированные углеводороды) [17].

На следующих рисунках представлены фазовые диаграммы растворов производных целлюлозы.

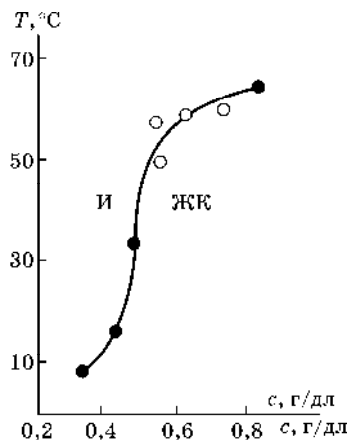


Рис. 2.6

Участок диаграммы состояния растворов трикарбанилата целлюлозы в метилэтилкетоне [18]

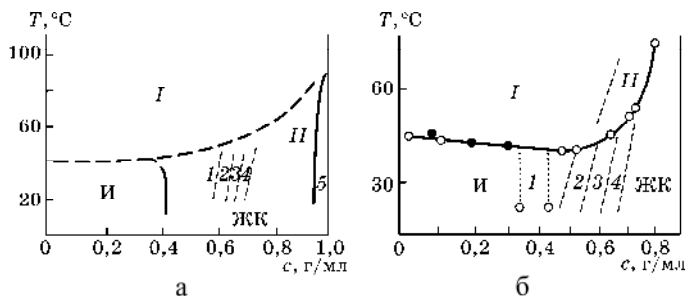


Рис. 2.7

Варианты диаграммы состояния системы «ОПЦ — вода» по [19] (а) и по [20] (б):

I — мутный раствор в случае *а* и двухфазный в случае *б*; 2 — красный; 3 — зеленый; 4 — фиолетовый; 5 — прозрачная пленка. *I* — осадок; *II* — гель.

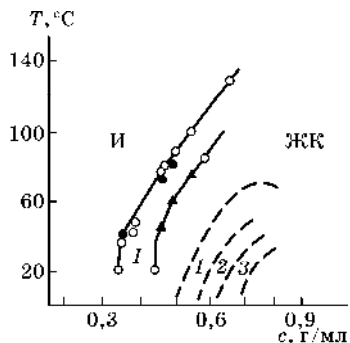


Рис. 2.8

Участок диаграммы состояния растворов ОПЦ в ДМАА:

I — смесь изотропной и ЖК фаз; 1 — красный; 2 — зеленый; 3 — фиолетовый [20].

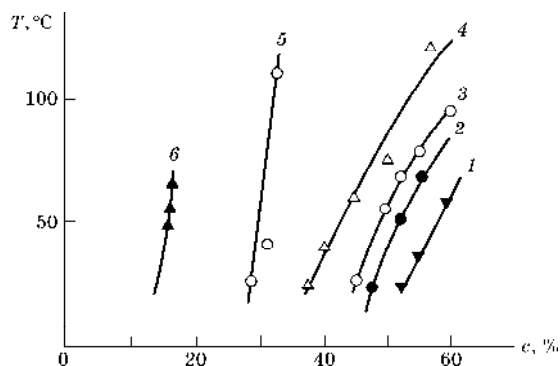


Рис. 2.9

Границы переходов растворов ОПЦ в ЖК состояние при использовании в качестве растворителей этанола (1), 2-метоксиэтанола (2), пиридина (3), ДМАА (4), уксусной кислоты (5) и ТФУК (6) [21]

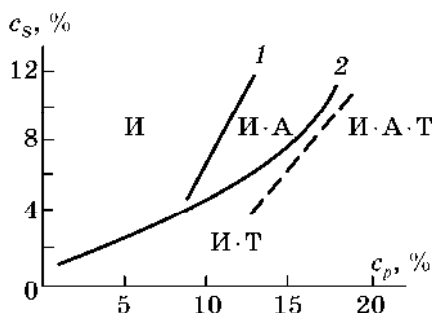


Рис. 2.10

Участок фазовой диаграммы системы «целлюлоза — (ДМАА+LiCl)» [17]:
I — изотропный раствор; *A* — анизотропный раствор; *T* — твердая фаза.

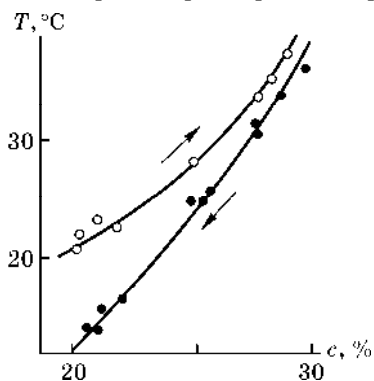


Рис. 2.11

Фрагмент фазовой диаграммы растворов ЦЭЦ в ТФУК [22]

На кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета были проведены систематические исследования фазовых жидкокристаллических переходов в растворах эфиров целлюлозы [23–35]. Характеристики изученных полимеров приведены в таблице 2.1.

Характеристики полимеров

№ п/п	Название	Условное обозначение	M_w	M_n	Степень замещения (α)
1	Гидроксипропилцеллюлоза	ГПЦ-1	0.95×10^5	—	3.0
2		ГПЦ-2	1.4×10^5	—	3.0
3		ГПЦ-3	1.15×10^6	—	3.0
4	Цианэтилцеллюлоза	ЦЭЦ	0.90×10^5	—	2.6
5	Гидроксиэтилцеллюлоза	ГЭЦ-1	6.2×10^4	5.9×10^4	2.5
6		ГЭЦ-2	8.6×10^4	—	2.5
7		ГЭЦ-3	—	4.5×10^5	2.5
8	Этилцеллюлоза	ЭЦ	1.56×10^5	—	1.5
9	Поли- γ -бензил- <i>L</i> -глутамат	ПБГ	—	2.4×10^5	—

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно-фотоэлектрическую установку (рис. 2.12).

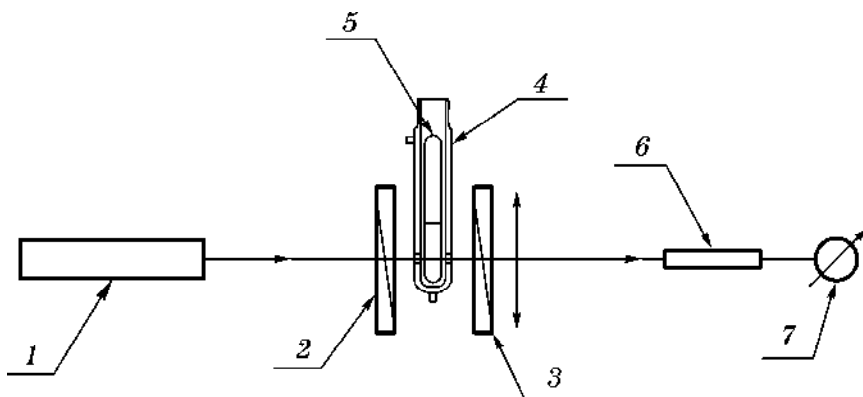


Рис. 2.12

Схема поляризационно-фотоэлектрической установки:

1 — гелий-неоновый лазер; 2 — поляризатор; 3 — анализатор; 4 — термостатирующая рубашка; 5 — запаянная ампула с раствором; 6 — фотодиод; 7 — микроамперметр.

В зазор между скрещенными поляроидами (поляризатором и анализатором) помещают запаянную ампулу с прозрачным раствором полимера, температуру которой понижают с помощью термостатирующей рубашки. Через поляроиды перпендикулярно ампуле с раствором (толщина слоя раствора ~ 5 мм) пропускали луч света от гелий-неонового лазера. Когда раствор был прозрачен (изотропен), интенсивность прошедшего света равна нулю. При помутнении системы, вызванном изменением температуры или повышением концентрации раствора, наблюдается увеличение интенсивности светопропускания, фиксируемого с помощью фотосопротивления. Это свидетельствует об анизотропном характере образующейся фазы, т. е. о фазовом ЖК-переходе.

Было изучено влияние молекулярной массы и химического строения полимера, природы растворителя на положение пограничных кривых.

2.1. Влияние молекулярной массы полимера на фазовые жидкокристаллические переходы в системах «эфиры целлюлозы — растворители»

Согласно теории Флори [2], критическая объемная доля полимера, начиная с которой в системе возникает ЖК фаза, связана с асимметрией макромолекулы x следующим уравнением: $\varphi_2^* = (1 - 2/x)8/x$, где φ_2^* — критическая объемная доля полимера; x — степень асимметрии макромолекулы (отношение длины молекулы к ее диаметру). Из уравнения следует, что чем длиннее цепь, тем больше x и меньше φ_2^* .

На рисунках 2.13–2.16 приведены определенные для систем «ГПЦ-1 — ДМАА», «ГПЦ-3 — ДМАА», «ГПЦ-1 — этанол», «ГПЦ-2 — этанол», «ГПЦ-3 — этанол», «ГПЦ-1 — уксусная кислота», «ГПЦ-2 — уксусная кислота», «ГЭЦ-1 — вода», «ГЭЦ-3 — вода» пограничные кривые, отделяющие прозрачные изотропные растворы (I) от опалесцирующих анизотропных (II).

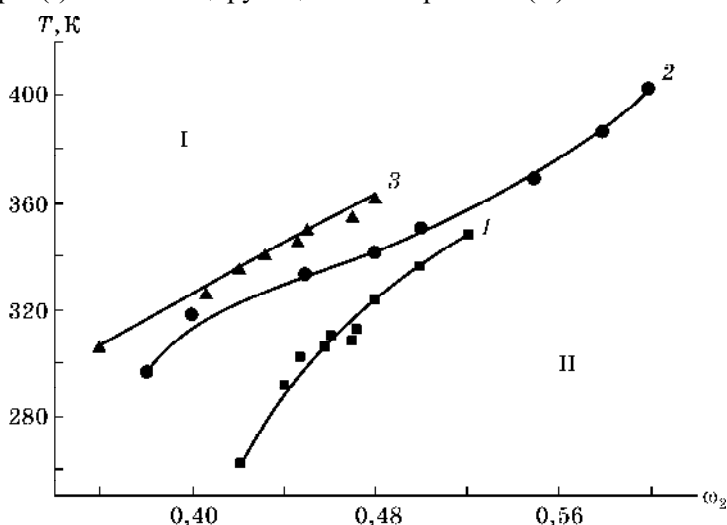


Рис. 2.13

Пограничные кривые систем «ГПЦ-1 — этанол» (1) «ГПЦ-2 — этанол» (2), «ГПЦ-3 — этанол» (3)

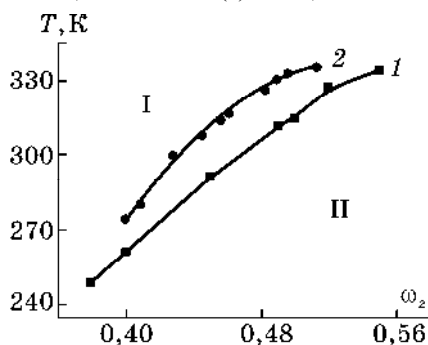


Рис. 2.14

Пограничные кривые систем «ГПЦ-1 — ДМАА» (1), «ГПЦ-3 — ДМАА» (2)

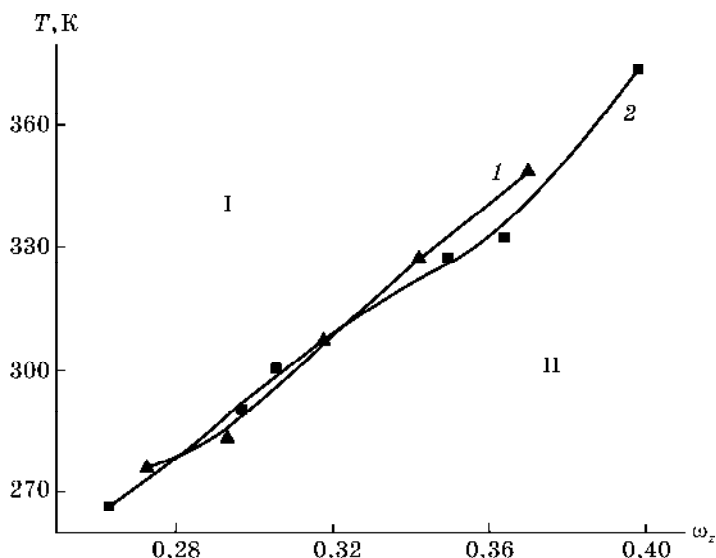


Рис. 2.15

Пограничные кривые систем «ГПЦ-1 — уксусная кислота» (1) «ГПЦ-2 — уксусная кислота» (2)

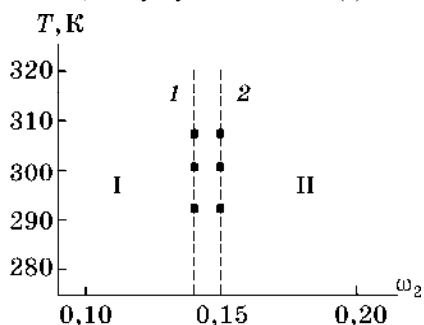


Рис. 2.16

Фазовые границы для систем «ГЭЦ-3 — вода» (1) и «ГЭЦ-1 — вода» (2)

Из приведенных рисунков 2.13–2.16 видно, что чем больше молекулярная масса полимера, тем при меньшей концентрации полимера возникает ЖК порядок, что находится в полном согласии с теорией Флори [2]. Близость пограничных кривых систем «ГПЦ-1 — уксусная кислота» и «ГПЦ-2 — уксусная кислота» обусловлена не очень большим различием в молекулярных массах данных полимеров.

2.2. Влияние химического строения полимера на фазовые жидкокристаллические переходы

На рисунке 2.17 приведены результаты исследования фазовых переходов двух систем: «ГПЦ-1 — ДМФА» и «ГПЦ-1/ГЭЦ (9/1)-ДМФА».

Видно, что небольшие добавки ГЭЦ к растворам ГПЦ приводят к значительному смещению пограничных кривых, отделяющих изотропные растворы от анизотропных, в область меньших концентраций полимерного компонента.

Таким образом, замена гидроксипропильного радикала на гидроксизтильный усиливает взаимодействие между макромолекулами полимера, что облегчает образование ЖК фазы. По-видимому, это обусловлено неразветвленностью гидроксизтильного радикала по сравнению с гидроксипропильным. На рисунке 2.18 приведены пограничные кривые систем: «ЦЭНЦ — ДМАА» (1); «ЦЭНЦ — ДМФА» (2); «ЦЭЦ — ДМФА» (3); «ЦЭЦ — ДМАА» (4).

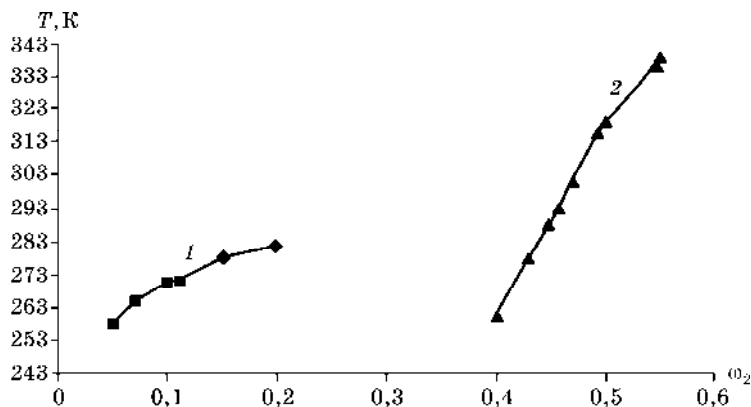


Рис. 2.17

Пограничные кривые систем «ГПЦ-1/ГЭЦ ($M = 1 \times 10^5$) (9/1) — ДМФА» (1) и «ГПЦ-1 — ДМФА» (2)

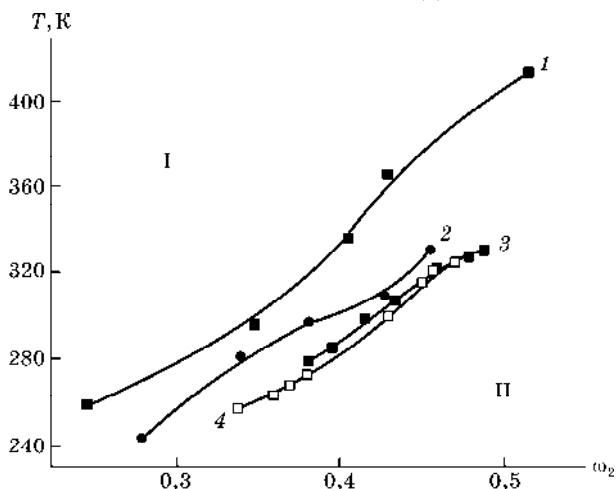


Рис. 2.18

Пограничные кривые систем (1) «ЦЭНЦ — ДМАА»; (2) «ЦЭНЦ — ДМФА»; (3) «ЦЭЦ — ДМФА»; (4) «ЦЭЦ — ДМАА»

Из рисунка 2.18 следует, что в растворах ЦЭНЦ образование ЖК порядка наблюдается при меньших концентрациях полимера. Это может быть связано с тем, что введение нитрогрупп в звенья цепи ЦЭЦ приводит к стерическим затруднениям при их взаимодействии с растворителями. Это вызывает усиление межцепного взаимодействия, в результате ЖК порядок в системах «ЦЭНЦ — растворители» возникает при более низких концентрациях, чем в системе

«ЦЭЦ — растворители». Введение нитрогрупп повышает и жесткость цепей, что также вызывает образование ЖК фазы при меньших концентрациях полимера.

На рисунке 2.19 приведены пограничные кривые для водных растворов «ГПЦ-1 И ГЭЦ» ($M = 9.5 \times 10^4$).

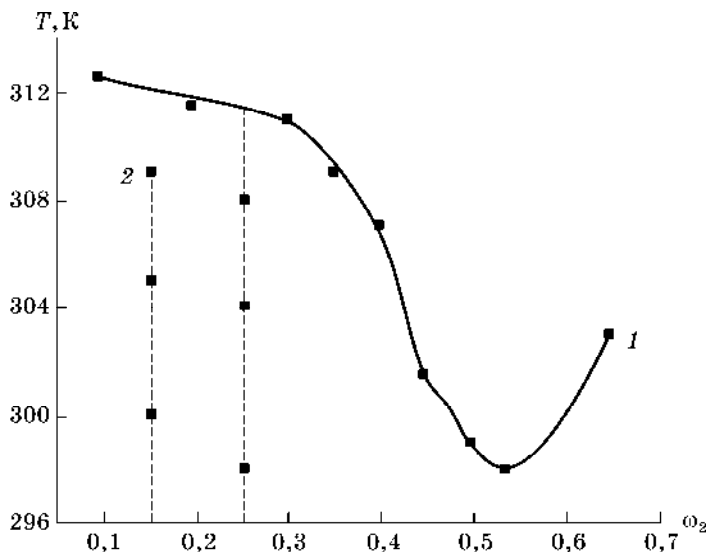


Рис. 2.19

Пограничные кривые систем: «ГПЦ-1 — вода» (1) и «ГЭЦ ($M = 5.9 \times 10^4$) — вода» (2)

Пунктирные линии на рисунках — граница перехода «изотропный раствор — анизотропный раствор».

Из рисунка 2.19 следует, что замена в макромолекулах гидроксипропильного радикала на гидроксиэтильный приводит к существенному изменению фазовой диаграммы: 1 — ЖК фаза в растворах ГЭЦ образуется при меньших концентрациях, 2 — НКТР в растворах данного образца ГЭЦ не обнаружена. Это может быть связано с неразветвленностью и меньшим размером гидроксиэтильного радикала по сравнению с гидроксипропильным, что способствует увеличению межцепного взаимодействия.

На рисунке 2.20 приведены пограничные кривые систем: «ГЭЦ ($M = 8.6 \times 10^4$) — ДМАА» (1), «ЭЦ — ДМАА» (2) и «ГПЦ-1 — ДМАА» (3).

Из рисунка видно, что для растворов ГЭЦ и ГПЦ в ДМАА наблюдается такая же закономерность в смещении пограничных кривых, что и для водных растворов по тем же причинам. Замена гидроксиэтильного радикала в ГЭЦ на этильный в ЭЦ приводит к уменьшению межцепного взаимодействия из-за уменьшения возможности образования водородных связей и, как следствие, к увеличению концентрации возникновения ЖК фазы.

На рисунке 2.21 приведены пограничные кривые систем: «ГЭЦ ($M = 6.2 \times 10^4$) — ДМФА» (1), «ЦЭНЦ — ДМФА» (2), «ЦЭЦ — ДМФА» (3) и «ГПЦ-1 — ДМФА» (4).

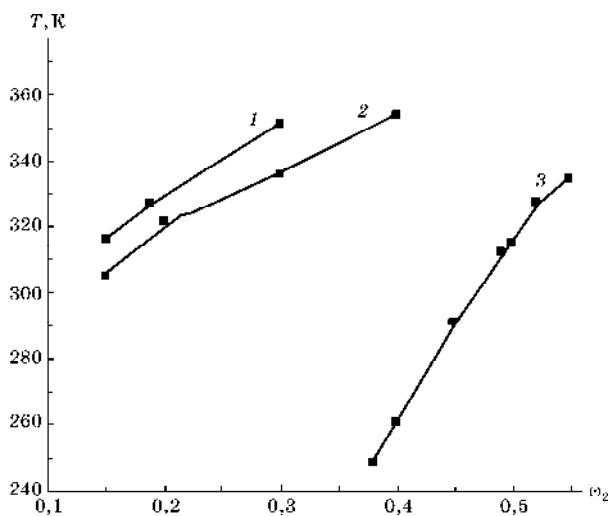


Рис. 2.20

Пограничные кривые систем: «ГЭЦ ($M = 8.6 \times 10^4$) — ДМАА» (1), «ЭЦ — ДМАА» (2) и «ГПЦ-1 — ДМАА» (3)

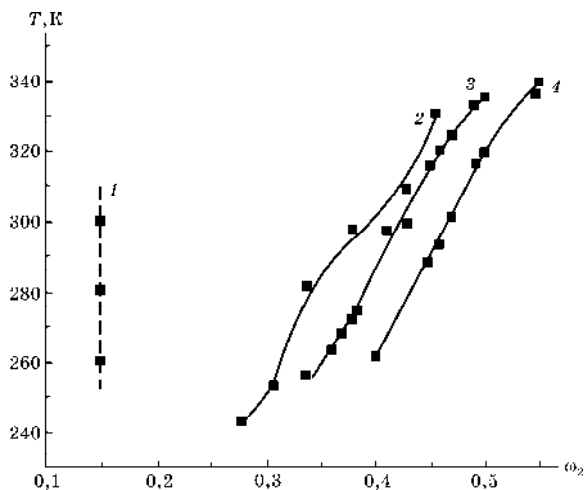


Рис. 2.21

Пограничные кривые систем: «ГЭЦ ($M = 6.2 \times 10^4$) — ДМФА» (1), «ЦЭНЦ — ДМФА» (2), «ЦЭЦ — ДМФА» (3) и «ГПЦ 1 — ДМФА» (4)

Видно, что для растворов данных полимеров в ДМФА наблюдаются те же закономерности, что и для растворов в ДМАА.

2.3. Влияние природы растворителя на фазовые жидкокристаллические переходы

В неполяризованном свете концентрированные растворы системы «ЦЭЦ — ТФУК/МХ» имеют радужную окраску, что согласуется с литературными данными и свидетельствует об образовании в них холестерических жидких кристаллов

[17, 22]. На представленных рисунках проведено сравнение влияния различных растворителей на положение пограничных кривых изученных систем.

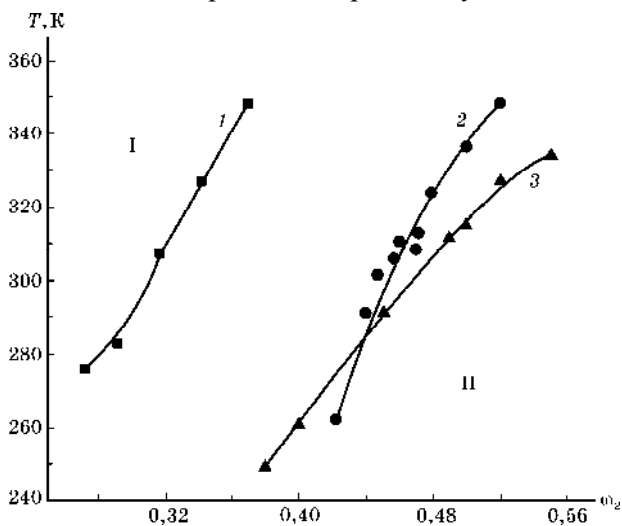


Рис. 2.22

Пограничные кривые систем «ГПЦ-1 — уксусная кислота» (1), «ГПЦ-1 — этанол» (2), «ГПЦ-1 — ДМАА» (3)

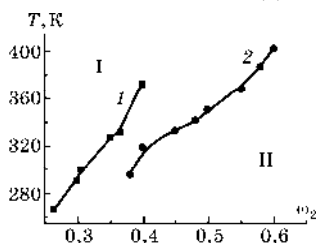


Рис. 2.23

Пограничные кривые систем «ГПЦ-2 — уксусная кислота» (1), «ГПЦ-2 — этанол» (2)

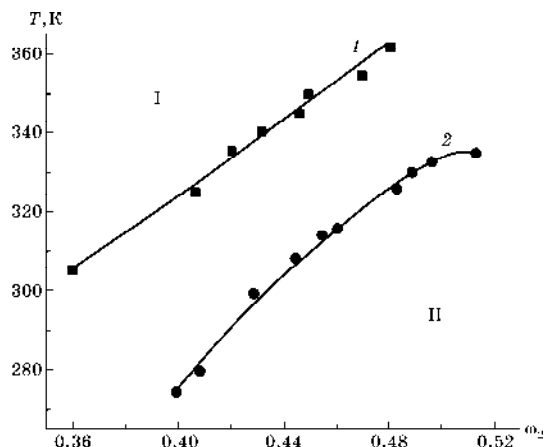


Рис. 2.24

Пограничные кривые систем «ГПЦ-3 — этанол» (1), «ГПЦ-3 — ДМАА» (2)

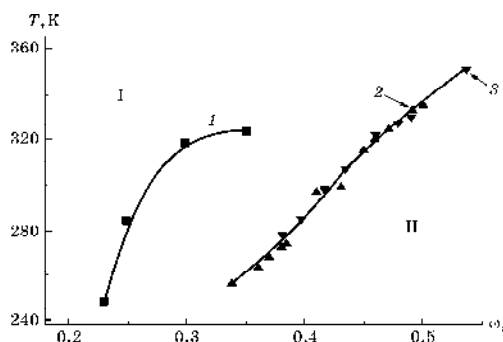


Рис. 2.25

Пограничные кривые систем «ЦЭЦ — ТФУК/МХ» (1), «ЦЭЦ — ДМФА» (2 ▲), «ЦЭЦ — ДМАА» (3 ▼)

Как следует из приведенных данных, положение пограничных кривых по оси составов существенно зависит от природы растворителя. Если вещество является более сильным растворителем, то оно в большей степени разупорядочивает структуру полимера. Поэтому образование ЖК фазы в растворе, очевидно, будет возникать при большем содержании полимера при прочих равных условиях. В таблице 2.2 приведены физические константы растворителей и ω_2^* — массовая доля полимера, при которой образуется ЖК фаза.

Таблица 2.2

Физические константы растворителей [36] и концентрации возникновения ЖК фазы в различных системах при 298 К, ω_2^* — массовая доля полимера, при которой образуется ЖК фаза

Растворитель	Дипольный момент, Д при 293 К	Потенциал ионизации, эВ ± 0.03 эВ	Акцепторное число [37]	$\omega_2^* T = 298$ К			
				ГЩ-1	ГЩ-2	ГЩ-3	ЦЭ
ДМАА	3.86	≤ 9.65	13.6	0.45		0.43	0.42
ДМФА	3.81	≤ 10.16	16.0				0.42
Этанол	1.69	10.25	37.1	0.44	0.38	< 0.36	
Уксусная кислота	1.74	10.35	52.9	0.3	0.305		
Вода	1.84	12.59	54.8	0.25	0.25	0.195	

Из рисунков 2.22–2.25 и таблицы 2.2 видно, что наилучшей растворяющей способностью по отношению к эфирам целлюлозы из исследованных растворителей обладает ДМАА и ДМФА. В кислотах изученные производные растворяются значительно хуже. Поскольку эфиры целлюлозы — это полярные полимеры, то и растворитель должен быть полярным. Тем не менее из литературы [17] известно, что молекулы целлюлозы и ее производных взаимодействуют между собой посредством водородных связей и растворитель должен образовывать с молекулами эфиров целлюлозы более сильные водородные связи. Другими словами, растворитель также должен быть достаточно хорошим донором электронов. Это подтверждается данными таблицы 2.2. Для характеристики полярности молекул растворителя был использован дипольный момент, а для характеристики способности отдавать электроны — потенциал

ионизации и акцепторные числа. Видно, что чем ниже потенциал ионизации и, следовательно, выше поляризуемость и способность к отдаче электронов, тем выше концентрация полимера, при которой в системе образуется ЖК фаза и, следовательно, выше растворяющая способность растворителя. Концентрация полимера, при которой в системе образуется ЖК фаза, также возрастает при уменьшении акцепторного числа, характеризующего кислотность растворителя. Меньшая кислотность обуславливает более легкую отдачу электрона веществу-акцептору, в качестве которого выступает молекула эфира целлюлозы. Тенденция к повышению растворяющей способности растворителя при увеличении полярности также имеет место, но она не является монотонной. Поэтому характеристика полярности растворителя для объяснения растворяющей способности по отношению к эфирам целлюлозы не является достаточной. Таким образом, наилучшими из исследованных растворителей данных эфиров целлюлозы являются ДМАА и ДМФА.

2.4. Фазовые переходы в водных растворах гидроксипропилцеллюлозы

Исследованию фазового равновесия системы «ГПЦ — вода» посвящено достаточно много работ [19, 38–51], в ряде которых приводятся значения НКТР этой системы.

Водные растворы ГПЦ относятся к системам с сильными электронодонорными (водородными) связями. При этом сама вода является специфическим растворителем с очень развитой за счет водородных связей структурой, зависящей от природы и концентрации растворенного в ней вещества [52]. Вследствие наличия двух подвижных протонов и двух неподеленных электронных пар на атоме кислорода молекула воды может выступать и как донор, и как акцептор электронов и участвовать в образовании четырех водородных связей с энергией 20 кДж/моль. Благодаря этому формируется рыхлая ажурная структура воды с большим свободным объемом. В воде доля неспецифического взаимодействия составляет всего 7% [52]. Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ с водой могут определяться как гидрофильной гидратацией с образованием водородных связей между полимером и растворителем, так и явлением «гидрофобной гидратации» самой воды [52], заключающимся в уплотнении структуры воды при проникновении в ее ажурные пустоты неполярных молекул или их фрагментов. В случае ГПЦ неполярными фрагментами могут являться ее метильные и метиленовые группы. В результате гидрофобной гидратации происходит уменьшение межмолекулярных расстояний в воде вокруг полости. При этом наблюдается экзотермический эффект и отрицательные значения энтропии растворения за счет дополнительного структурирования. Преобладание того или другого вклада зависит от концентрации системы и температуры.

С ростом температуры взаимодействие между эфирами целлюлозы и полярными растворителями (вода, этанол и др.) уменьшается. Это обычно связывают с разрушением водородных связей между полимером и растворителем, т. е. с уменьшением гидрофильной гидратации. Расслаивание при нагревании

описывается как аморфное, и приводятся значения НКТР и нижней θ_n -температуры, например: для системы «метилцеллюлоза — вода» НКТР = 328 К [53], для системы «нитрат целлюлозы — этанол» θ_n = 301–310 К [54]. В работе [42] одной из причин, вызывающей фазовое разделение системы «ГПЦ — вода» при нагревании, называется плавление уплотненной структуры воды вокруг гидрофобных фрагментов полимера. О роли гидрофобной гидратации в фазовом разделении систем с НКТР говорится и в работах [55, 56].

С ростом массовой доли ГПЦ в водном растворе от 0.50 до 0.75 при комнатной температуре происходит, по данным ЯМР, локальное упорядочение молекул воды [19] и уменьшение шага надмолекулярной холестерической спирали [39]. В области концентраций полимера $\omega_2 \geq 0.8$ в системе «ГПЦ — вода» образуются кристаллосольваты, сохраняющиеся при повышенных температурах [47].

На рисунках 2.26–2.28 приведены фазовые диаграммы систем «ГПЦ — вода». В данных системах наблюдается наложение двух фазовых переходов: фазового ЖК перехода и аморфного расслаивания с НКТР.

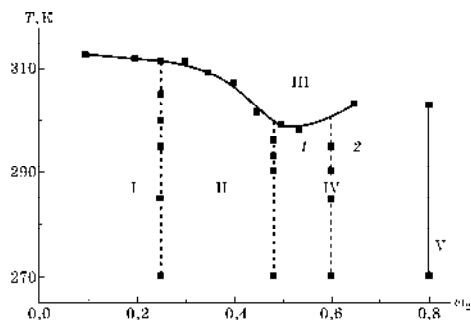


Рис. 2.26

Фазовая диаграмма системы «ГПЦ-1 — вода»:

I — область изотропных прозрачных растворов; *II* — область сосуществования изотропной и анизотропной фаз; *III* — область аморфного расслаивания; *IV'* — область анизотропных растворов; *V* — область кристаллосольватов. 1 — неокрашенный раствор; 2 — раствор синего цвета.

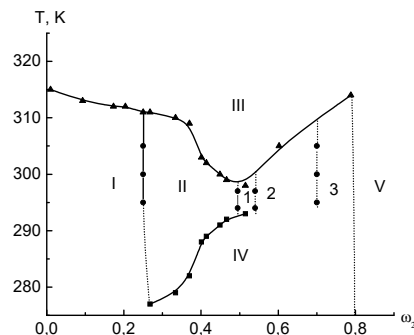


Рис. 2.27

Фазовая диаграмма системы «ГПЦ-2 — вода»:

I — область изотропных прозрачных растворов; *II* — область сосуществования изотропной и анизотропной фаз; *III* — область аморфного расслаивания; *IV* — область анизотропных растворов; *V* — область кристаллосольватов. 1 — раствор красного цвета; 2 — раствор зеленого цвета; 3 — раствор фиолетового цвета.

Окрашивание анизотропных растворов в синий цвет для системы «ГПЦ-1 — вода» и красный, зеленый и фиолетовый цвета для системы «ГПЦ-2 — вода» свидетельствует об образовании в изученных системах жидких кристаллов холестерического типа [17]. Следует отметить, что влияние молекулярной массы полимера на границу возникновения ЖК фазы в системе «ГПЦ — вода» (см. табл. 2.2) также согласуется с теорией Флори. По этой же причине практически совпадают границы перехода из области изотропных в область анизотропных растворов в системах «ГПЦ-1 — вода» и «ГПЦ-2 — вода».

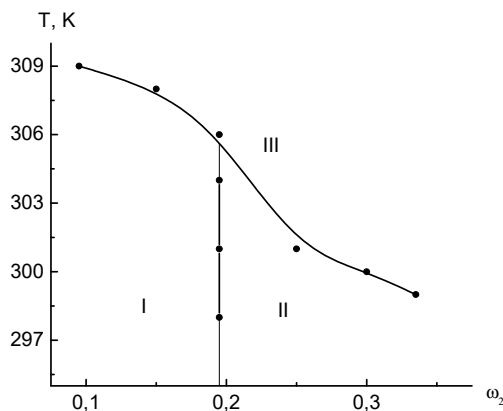


Рис. 2.28

Фазовая диаграмма системы «ГПЦ-3 — вода».

I — область изотропных прозрачных растворов; *II* — область сосуществования изотропной и анизотропной фаз; *III* — область аморфного расслаивания.

Следует отметить, что:

1) рассмотренные фазовые диаграммы характеризуют поведение полимерных систем, не возмущенных внешним полем (магнитным, механическим);

2) фазовому переходу всегда предшествует существенное изменение структуры растворов. Это достаточно хорошо изучено для растворов с аморфным и кристаллическим разделением фаз. Для систем с ЖК переходами такие данные малочисленны.

В следующих главах приведены данные о процессах структурообразования и фазовых ЖК переходов систем в магнитном и механическом полях, а также вне поля.

ГЛАВА 3. САМОСБОРКА НАНОРАЗМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Важной конкретной задачей, решаемой в приоритетном направлении науки и техники «Индустрия наносистем и материалов», а также в критической технологии «Нанотехнологии и наноматериалы» является исследование процесса самосборки супрамолекулярных систем. К таким системам относятся растворы жесткоцепных полимеров, молекулы которых способны к самоорганизации, приводящей к возникновению жидкокристаллических фаз. Информативными методами исследования структуры растворов являются оптические методы: метод релеевского рассеяния света, метод динамического рассеяния света, метод измерения оптической плотности (турбидиметрический). В данной главе приведены результаты исследования структуры растворов с помощью метода спектра мутности, позволяющего определять размеры надмолекулярных частиц в растворах в широком диапазоне составов по данным оптической плотности. Метод был предложен Heller с сотр. [1–3] и развит Клениным с сотр. [4].

3.1. Самоорганизация макромолекул в растворах жесткоцепных полимеров

На рисунках 3.1–3.6 представлены определенные при 298 К концентрационные зависимости оптической плотности A (для $\lambda = 490$ нм) систем: «ЦЭЦ — ДМАА», «ГПЦ-1 — этанол», «ГПЦ-1 — вода», «ГЭЦ-1 — вода», «ГЭЦ-2 — ДМАА», «ГЭЦ-2 — ДМФА», «ГЭЦ-1 — ДМФА», «ГЭЦ-1 — вода», «ЭЦ — ДМАА». Пунктирные линии отделяют область изотропных (I) от области анизотропных (II) растворов.

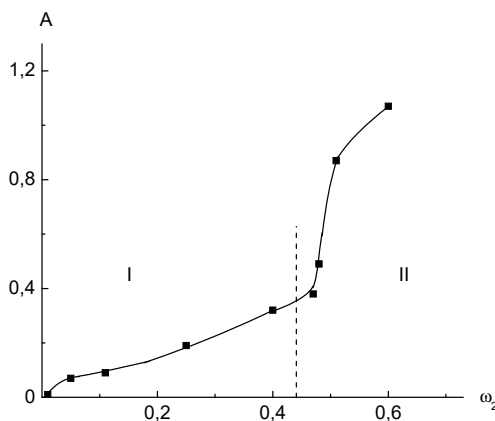


Рис. 3.1

Концентрационная зависимость оптической плотности системы «ЦЭЦ — ДМАА»

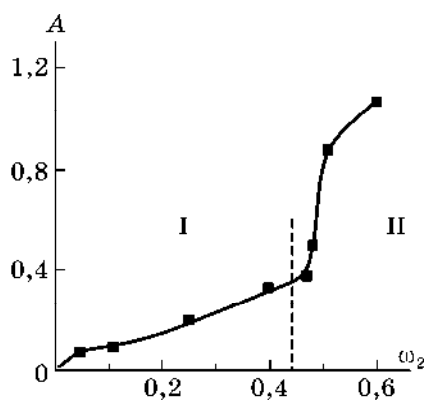


Рис. 3.2

Концентрационная зависимость оптической плотности для системы «ГПЦ-1 — этанол»

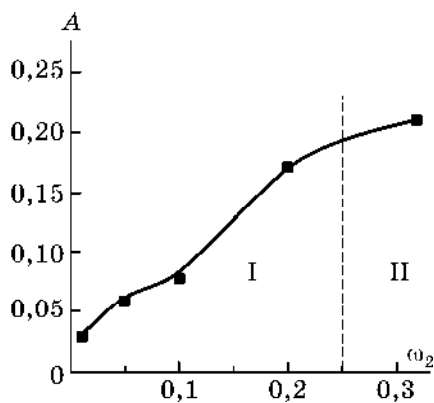


Рис. 3.3

Концентрационная зависимость оптической плотности для системы «ГПЦ-1 — вода»

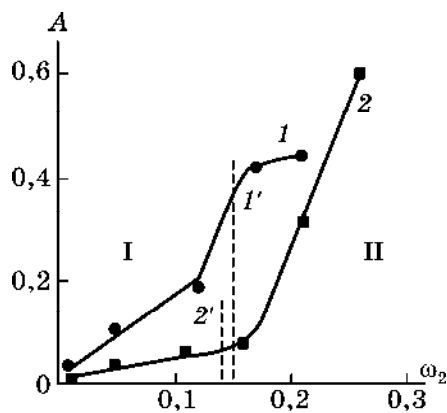


Рис. 3.4

Концентрационные зависимости оптической плотности для систем «ГЭЦ-1 — вода» (1) и «ГЭЦ-3 — вода» (2). 1', 2' — фазовая граница системы «ГЭЦ-1 — вода» и «ГЭЦ-3 — вода» соответственно

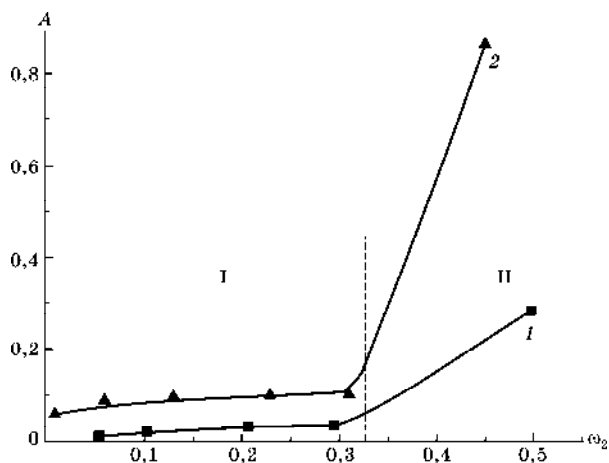


Рис. 3.5

Концентрационные зависимости оптической плотности систем «ГЭЦ-2 — ДМФА» (1) и «ГЭЦ-1 — ДМФА» (2)

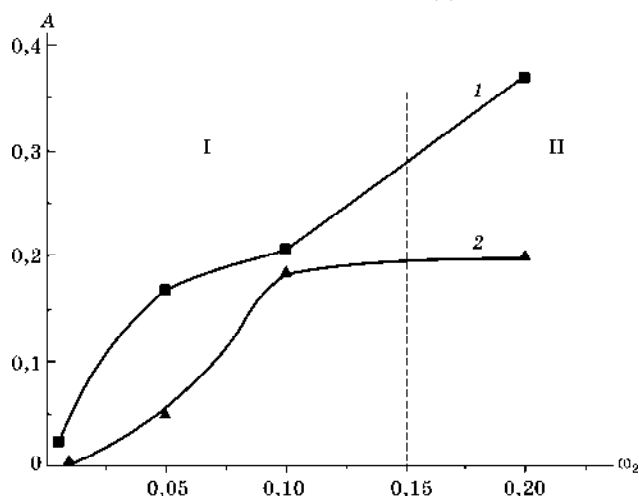


Рис. 3.6

Концентрационные зависимости оптической плотности для систем «ГЭЦ-2 — ДМАА» (1) и «ЭЦ — ДМАА» (2)

Видно, что с увеличением концентрации наблюдается возрастание оптической плотности. Это свидетельствует о процессе структурообразования в системах и должно проявляться в увеличении размеров рассеивающих свет частиц r_w . Как следует из сопоставления с фазовыми диаграммами, наиболее резкое возрастание A наблюдается при образовании ЖК фаз. Аналогичные данные были получены в работе [5], авторы которой обнаружили для систем «поли- γ -бензил- L -глутамат (ПБГ) — дихлоруксусная кислота» и «ПБГ — ДМФА» возрастание избыточного светорассеяния растворов с увеличением концентрации полимера. Авторы [5] связывают это явление с приближением системы к концентрации перехода в анизотропное состояние и с фазовым превращением. При этом в работе [5] указывается, что переход в ЖК состояние подготавливается в

изотропном растворе в основном у полимеров, макромолекулы которых имеют конформацию стержня или спирали. В этой работе были рассчитаны размеры флуктуаций концентрации и анизотропии, однако размеры рассеивающих свет частиц не были определены.

Необходимые для расчета r_w типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны приведены на рисунке 3.7 для системы «ГПЦ — этанол».

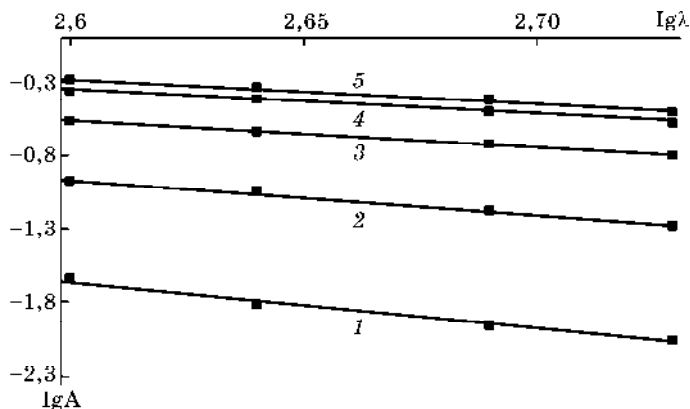


Рис. 3.7

Типичные зависимости логарифма оптической плотности от логарифма длины волны растворов ГПЦ 1 в этаноле: $\omega_{\text{ГПЦ}} = 0.01$ (1), 0.05 (2), 0.11 (3), 0.25 (4) и 0.40 (5)

Аналогичные данные получены для остальных перечисленных выше систем. Наблюдается уменьшение A с ростом длины волны, что согласуется с уравнением Ангстрема $A \sim \lambda^{-n}$. Волновой экспонент n зависит от размеров рассеивающих свет частиц и связан с параметром $\alpha = 2\pi r_w / \lambda_{\text{ср}}$ и относительного показателя преломления $m_{\text{отн}} = n_{\text{дполимера}} / n_{\text{драстворителя}}$. Величина $\lambda_{\text{ср}} = \lambda_0 / n_{\text{драстворителя}}$ (λ_0 — длина волны света в вакууме, отвечающая середине прямолинейного участка графика $\ln A - \ln \lambda$, r_w — средневзвешенное значение радиуса частицы). По наклону прямых $\ln A - \ln \lambda$ находили n и затем α для данного $m_{\text{отн}}$ и r_w .

Поскольку литературные данные о величинах показателей преломления n_D ГПЦ и n_D ЦЭЦ отсутствовали, то они были рассчитаны методом Фогеля [6]. Согласно Фогелю, молекулярная рефракция полимера $MR = n_d \text{ полимер} \cdot m$, где m — молекулярная масса звена, $n_d \text{ полимер}$ — показатель преломления полимера. В литературе [6] приведены следующие групповые вклады в молекулярную рефракцию для $\lambda = 589$ нм: $R_{\text{CH}_3} = 17.66$, $R_{\text{CH}_2} = 20.64$, $R_{\text{CH}} = 23.49$, $R_{\text{O ацетальный}} = 22.99$, $R_{\text{ОН вторичный}} = 23.95$, $R_{\text{O эфир}} = 23.18$, $R_{\text{CN}} = 36.67$. Рассчитанные по этим данным молекулярные рефракции составили: для ГПЦ $MR = 510,83$ и показатель преломления $n_d = MR/m = 1,52$; для ЦЭЦ $MR = 456.58$ и показатель преломления $n_D = 1,52$. Полученные значения n_d удовлетворительно согласуются с величинами показателей преломления эфиров целлюлозы [7] при $T = 294$ К: $n_d = 1.54$ (ацетат целлюлозы, частично омыленный), $n_d = 1.501$ (нитроцеллюлоза), $n_d = 1,47-1,52$ (бензилцеллюлоза), $n_d = 1,497$ (метилцеллюлоза) при $T = 298$ К. Литературное значение n_d для ГЭЦ равно $n_d^{21} \text{ ГЭЦ} = 1.51$ [8], а для ЭЦ $n_d^{21} = 1.653$ [8].

В табл. 3.1 приведены экспериментально определенные средневзвешенные диаметры ($d_w = 2r_w$) рассеивающих свет частиц и рассчитанные по данным о сегментах Куна (A) и контурных длинах (L) цепей среднеквадратичные расстояния между концами цепей $((h^2)^{1/2})$. Молекулярный клубок, описываемый в терминах модели Куна, становится гауссовым при $N \approx 10$ [9]. Поэтому среднеквадратичные расстояния между концами цепей $(\bar{h}^2)^{1/2}$ рассчитывали с помощью уравнения $(\bar{h}^2)^{1/2} = \sqrt{N}A$, где A — сегмент Куна, N — число сегментов в макромолекуле. Расчет контурных длин молекул эфиров целлюлозы проводили по уравнению $L = nl$, где l — длина целлобиозного остатка, равная 1.03 нм [10], n — число целлобиозных остатков в макромолекуле.

Таблица 3.1

Средневзвешенные диаметры (d_w) рассеивающих свет частиц в растворах, сегменты Куна (A), контурные длины (L) и среднеквадратичные расстояния между концами цепи $((h^2)^{1/2})$ макромолекул эфиров целлюлозы. $T = 298$ К

Система ($\omega_2 = 0.05$)	d_w , нм	A нм [20]	L , нм	$(h^2)^{1/2}$, нм
ЦЭЦ — ДМАА	110	~ 20	156	60
ЦЭЦ — ДМФА	300	~ 20	156	60
ГПЦ-1 — этанол	320	21.4	152	64
ГПЦ-1 — вода	180	~ 21.4	152	64
ГЭЦ-3 — вода	280	~ 16	852	118
ГЭЦ-1 — вода	1780	~ 16	117	45
ГЭЦ-1 — ДМФА	2480	~ 16	117	45
ГЭЦ-2 — ДМФА	1600	~ 16	163	51
ГЭЦ-2 — ДМАА	1800	~ 16	163	51
ЭЦ — ДМАА	580	~ 16	410	80

Из сопоставления величин d_w и $(h^2)^{1/2}$ следует, что при $\omega_2 = 0.05$ рассеивающие свет частицы являются крупными надмолекулярными частицами.

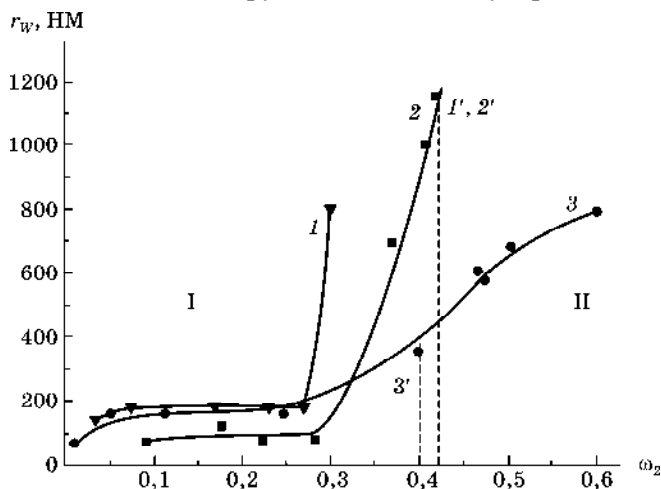


Рис. 3.8

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для систем: «ЦЭЦ — ДМФА» (1), «ЦЭЦ — ДМАА» (2), «ГПЦ-1 — этанол» (3). I' , $2'$, $3'$ — фазовые границы

Концентрационные зависимости рассчитанных средневзвешенных значений радиусов надмолекулярных частиц при 298 К приведены на рисунках 3.8–3.11. Пунктирные линии отделяют область изотропных (I) от области анизотропных (II) растворов.

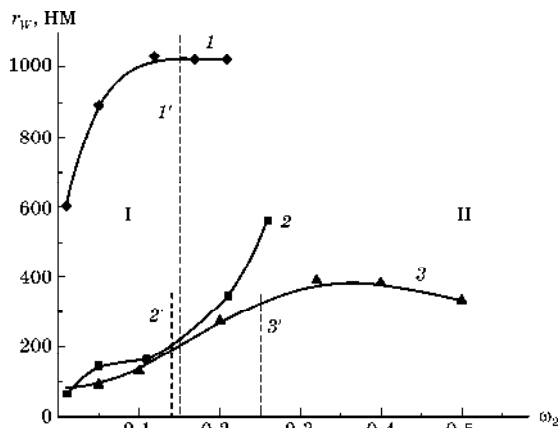


Рис. 3.9

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для систем: «ГЭЦ-1 — вода» (1), «ГЭЦ-3 — вода» (2), «ГПЦ-1 — вода» (3). $1'$, $2'$, $3'$ — фазовые границы

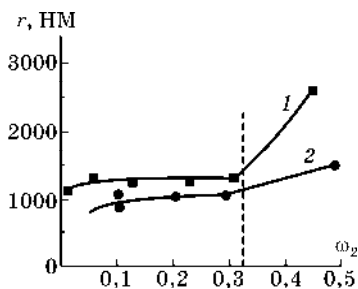


Рис. 3.10

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для систем «ГЭЦ-1 — ДМФА» (1), «ГЭЦ-2 — ДМФА»

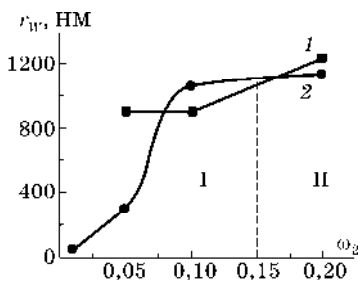


Рис. 3.11

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для систем «ГЭЦ-2 — ДМАА» (1), «ЭЦ — ДМАА» (2)

Из таблицы 3.1 и рисунков 3.8–3.11 видно, что для систем «ЦЭЦ — ДМАА», «ЦЭЦ — ДМФА», «ГПЦ-1 — этанол», «ГПЦ-1 — вода», «ГЭЦ-3 —

вода» при концентрации полимера до 5% диаметры рассеивающих свет частиц не превышают 320 нм, для системы «ЭЦ — ДМАА» составляют 580 нм, а для систем «ГЭЦ-1 — вода», «ГЭЦ-1 — ДМФА», «ГЭЦ-2 — ДМФА» и «ГЭЦ-2 — ДМАА» варьируются от 1600 до 2500 нм. Исходя из значений $(h^2)^{1/2}$, видно, что рассеивающие свет частицы состоят из нескольких макромолекул, за исключением систем на основе ГЭЦ, в которых, вероятно, не образуются молекулярно-дисперсные растворы. Согласно литературным данным [11], при полном замещении гидроксильных групп в макромолекулах целлюлозы наблюдается растворимость на молекулярном уровне, а при частичном замещении производные целлюлозы, как правило, не растворяются до одиночных макромолекул. Крупные рассеивающие свет частицы, вероятно, являются остатками первоначальной структуры полимера, стабилизированной большим количеством прочных водородных связей между соседними гидроксильными группами. В результате неполного замещения остается некоторая часть этих связей, не разрушенных растворителем, и в растворах наблюдаются агрегаты большого размера. В работе [12] были определены методом светорассеяния размеры рассеивающих свет частиц. Было показано, что в растворах образцов метилгидроксипропилцеллюлозы и метилгидроксиэтилцеллюлозы с M от 10^3 до 10^6 в воде, ацетата целлюлозы в ацетоне среднее число агрегированных молекул в частице в разбавленных растворах возрастает от 10 до 10^3 . В разбавленных водных растворах метицеллюлозы со степенью полимеризации 120 существуют агрегаты, состоящие из 4000 отдельных макромолекул [13]. Методом светорассеяния обнаружены ассоциаты в системе «ТАЦ — хлороформ» [14].

Наиболее резкое возрастание размеров частиц наблюдается при образовании ЖК фазы. Следует отметить, что почти для всех систем в определенном диапазоне концентраций наблюдается практически неизменные размеры частиц.

Полученные данные позволяют предложить следующий механизм самосборки макромолекул эфиров целлюлозы, предшествующий ЖК переходу. В разбавленных растворах существуют ассоциаты, состоящие из нескольких макромолекул. В районе концентраций до $\omega_2 \approx 0.05$ образуются устойчивые по размерам надмолекулярные частицы — «пакеты». Термин «пакет» давно применяется в физике. Например, волновой пакет — определенная совокупность волн, ограниченная во времени и пространстве. Так, в квантовой механике описание частицы в виде волновых пакетов способствовало принятию статистической интерпретации квадрата модуля волновой функции.

В настоящей главе под термином «пакет» понимается устойчивая надмолекулярная частица с достаточно стабильными размерами, которая является предшественником ЖК фазы. Эти надмолекулярные частицы содержат как полимер, так и связанный растворитель. Как следует из рисунков 3.8–3.11, в области умеренно концентрированных растворов размеры «пакетов» практически не меняются в определенном диапазоне концентраций, зависящим от системы. С дальнейшим увеличением концентрации полимера в растворах увеличивается число «пакетов» (зародышей новой ЖК фазы) с сохранением их размеров. Переход систем в полностью ЖК состояние вызван агрегированием «пакетов» с образованием крупных частиц размером в тысячи нанометров. Очевидно, что эти крупные частицы состоят из большого числа макромолекул.

3.2. Влияние магнитного поля на размеры супрамолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы

Для изучения влияния магнитного поля на размеры надмолекулярных частиц в зазор между полюсами электромагнита (рис. 3.12) помещали кювету с раствором полимера, которую выдерживали при напряженности поля 9 кЭ в течение 50 мин. Затем проводили измерения оптической плотности в течение 5–10 мин после прекращения воздействия магнитного поля. Растворы обрабатывали магнитным полем в поперечном и продольном направлении относительно направления светового пучка.

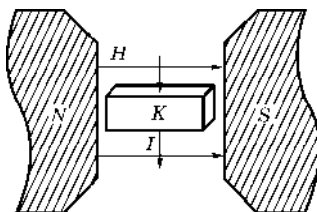


Рис. 3.12

Схема проведения эксперимента в магнитном поле (вид сверху).

N и S — полюса электромагнита; K — кювета; H — вектор напряженности магнитного поля; I — световой поток.

Для систем «ЭЦ — ДМАА», «ГЭЦ-1 — ДМФА» и «ГЭЦ-1 — вода» после выдерживания их в магнитном поле обнаружено изменение оптической плотности, причем для системы «ЭЦ — ДМАА» это проявлялось наиболее отчетливо (рис. 3.13).

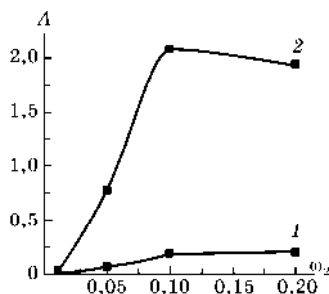


Рис. 3.13

Концентрационные зависимости оптической плотности системы «ЭЦ — ДМАА»:

1 — до обработки магнитным полем; 2 — после обработки магнитным полем с напряженностью 9 кЭ.

Увеличение оптической плотности может быть связано с дополнительной ассоциацией макромолекул, поскольку они ориентируются своими длинными осями по направлению силовых линий магнитного поля (подробнее — в главе 5).

Обнаружено, что при воздействии магнитного поля происходит увеличение размеров рассеивающих свет частиц в системах «ЭЦ — ДМАА», «ГЭЦ-1 — ДМФА» и «ГЭЦ-1 — вода» (рис. 3.14–3.16).

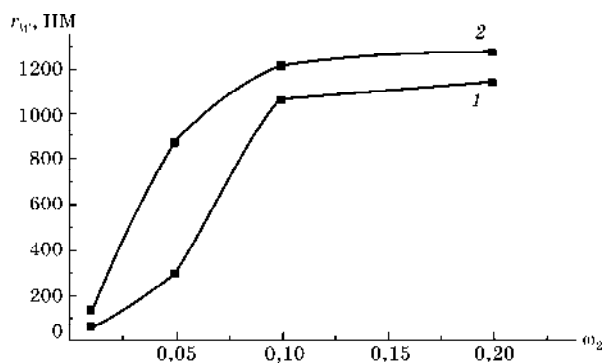


Рис. 3.14

Концентрационные зависимости размеров рассеивающих свет частиц для системы «ЭЦ — ДМАА»:

1 — до обработки магнитным полем; 2 — после обработки магнитным полем с напряженностью 9 кЭ. $T = 298$ К.

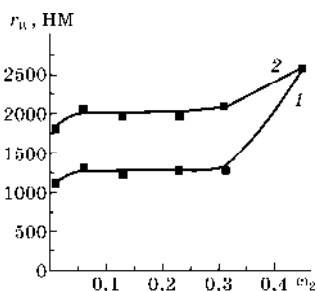


Рис. 3.15

Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц для системы «ГЭЦ-1 — ДМФА»:

1 — до обработки магнитным полем; 2 — после обработки магнитным полем с напряженностью 9 кЭ.

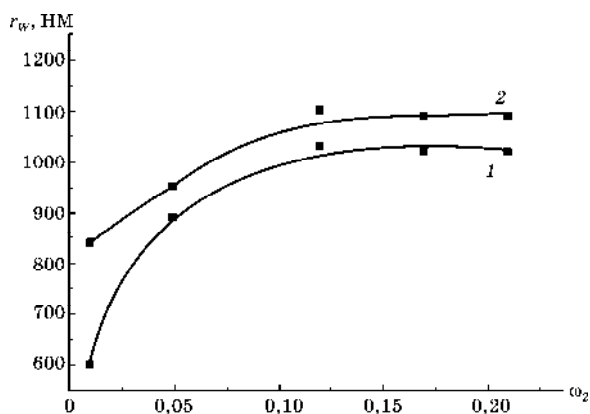


Рис 3.16

Концентрационная зависимость размеров рассеивающих свет частиц для системы «ГЭЦ-1 — вода»:

1 — до обработки магнитным полем; 2 — после обработки магнитным полем с напряженностью 9 кЭ.

3.3. Расчет числа макромолекул в надмолекулярных частицах системы «цианэтилцеллюлоза — ДМАА»

Методом РСА исследована структура растворов ЦЭЦ в ДМАА в широком диапазоне составов. Дифрактограммы системы «ЦЭЦ — ДМАА» представлены на рисунках 3.17, 3.18.

Обнаружено изменение левого плеча и возникновение пика в области средних углов начиная с концентрации полимера $\omega_2 = 0.35$ (рис. 3.17б), который при возрастании концентрации полимера смещается в область больших углов, увеличивается по интенсивности и сохраняется в индивидуальной ЦЭЦ в виде типичного кристаллического пика (рис. 3.18). Подобные дифрактограммы возможно интерпретировать как результат образования спиральной конформации макромолекул. О спиральных конформациях жесткоцепных макромолекул целлюлозы и ее эфиров говорится в работах [10, 15–18]. Конформационный переход клубок — спираль был обнаружен для системы «ПБГ — дихлоруксусная кислота» [19]. Именно с ориентацией спиралей связывается возникновение ЖК фазы в системе «ПБГ — ДМФА» [20] и в системе *Na*-поли-*L*-глутамат — вода [21]. В работе [22] предложена схема строения цепи ПБГ в конформации спирали, в которой имеется плотная центральная часть и периодически расположенные заместители по бокам. Схематическое изображение этой конформации при условии плотной упаковки приведено на рисунке 3.19.

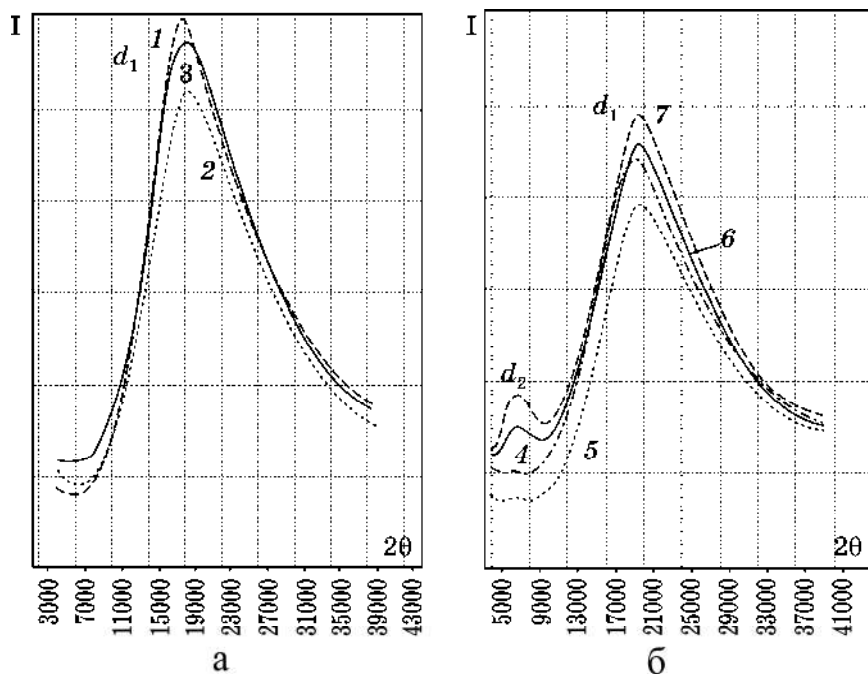


Рис. 3.17

Дифрактограммы растворов ЦЭЦ в ДМАА при 298 К. $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$
(d_1 и d_2 — межплоскостные расстояния)

№ дифрактограммы	ω_2	$d_1, \text{\AA}$	$d_2, \text{\AA}$
1	0.08	4.75	—
2	0.16	4.59	—
3	0.25	4.56	—
4	0.35	4.36	12.49
5	0.43	4.31	11.91
6	0.48	4.34	11.83
7	0.50	4.32	11.37

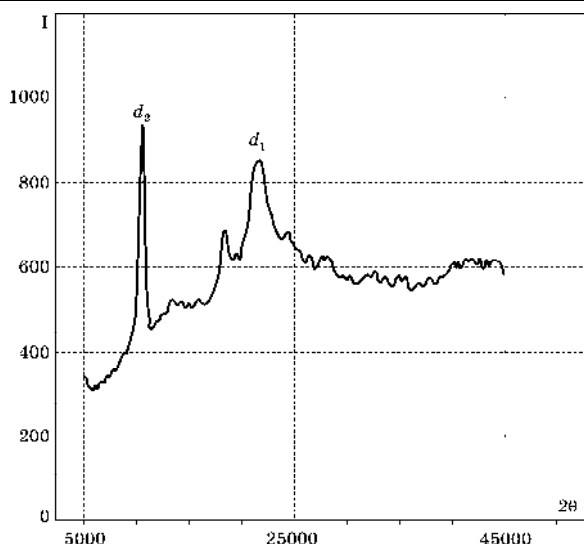


Рис. 3.18

Дифрактограмма индивидуальной ЦЭЦ при 298 К. $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. ($d_1 = 4.1 \text{ \AA}$, $d_2 = 8.4 \text{ \AA}$)
(d_1 и d_2 — межплоскостные расстояния)

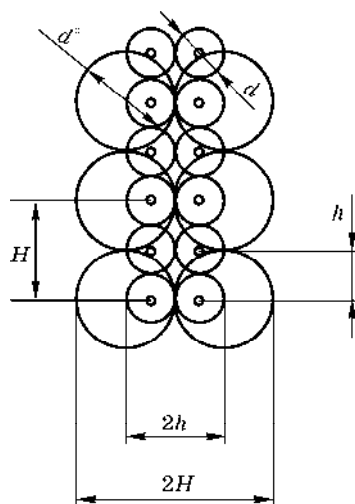


Рис. 3.19

Схематическое изображение конформации спирали:

h — малый шаг спирали; H — большой шаг спирали; p — степень полимеризации;
 5.15 \AA — длина звена производного целлюлозы.

В представленной спирали малый шаг (h) соответствует глюкопиранозным циклам и проявляется на дифрактограммах пиком в области больших углов, большой шаг (H) — периодическому расположению заместителей в звеньях эфиров целлюлозы и проявляется на дифрактограммах пиком в области средних углов. Малый шаг (h) соответствует межплоскостному расстоянию, определяемому из положения пика в области больших углов, большой шаг (H) — межплоскостному расстоянию, определяемому из положения пика в области средних углов. Межплоскостные расстояния вычисляли по формуле Вульфа — Брэгга:

$$2d\sin\theta = n\lambda,$$

где d — межплоскостное расстояние; θ — угловое положение максимума пика, $n = 1$; λ — длина волны.

Зная большой шаг спирали H , оценивали ее диаметр (D) (при условии плотной упаковки) по уравнению:

$$D = 2H.$$

Для вычисления длины спирали использованы следующие формулы:

$$L_{\text{витка}} = \pi h \sqrt{1 + \frac{1}{\pi^2}} = 3.2969h$$

$$L_{\text{спирали}} = \frac{L_{\text{контурная}}}{L_{\text{витка}}} h = \frac{L_{\text{контурная}}}{3.2969}$$

$$L_{\text{контурная}} = 5.15 \cdot p,$$

где p — степень полимеризации; 5.15 \AA — длина глюкопиранозного остатка [20]; $L_{\text{контурная}}$ — контурная длина макромолекулы; $L_{\text{витка}}$ — длина витка спирали; $L_{\text{спирали}}$ — контурная длина спирали. В использованной модели контурная длина спирали зависит только от степени полимеризации p .

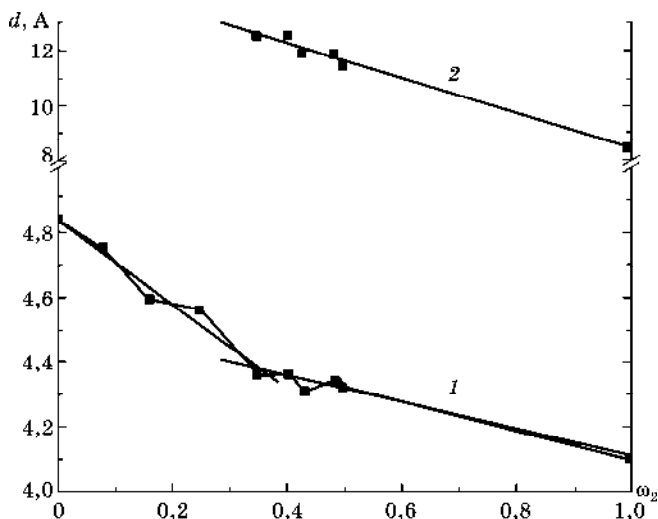


Рис. 3.20

Концентрационная зависимость величины малого (1) и большого (2) шага спиралей молекул ЦЭЦ в системе «ЦЭЦ — ДМАА»

Экспериментально найденные значения больших и малых периодов спирали по порядку величины соответствуют данным, полученным расчетными методами для молекул ПБГ [22]. Следовательно, в системе «ЦЭЦ — ДМАА» при концентрации полимера $\omega_2 < 0.35$ молекулы ЦЭЦ находятся в конформации клубка, а при концентрации $\omega_2 = 0.35$ и большей — в жесткой спиральной конформации. При этом именно спирали образуют мезофазу.

На рисунке 3.20 приведена концентрационная зависимость малого и большого шага спиралей молекул ЦЭЦ в системе «ЦЭЦ — ДМАА». Чем больше в системе растворителя, тем сильнее он разрыхляет спираль, тем больше становится ее шаг.

Расчет количества молекул в надмолекулярных частицах

Поскольку в растворах ЦЭЦ в ДМАА реализуются две различные конформации макромолекул, то и подходы к определению количества макромолекул, входящих в надмолекулярные частицы, также различны.

Для растворов макромолекул с конформацией клубка определяли диаметр шара, в который помещается макромолекула:

$$d_{\text{шара}} = (\bar{h}^2)^{1/2} = \sqrt{N} A.$$

При этом сольватация макромолекул учитывается автоматически. Подсчет шаров, которые входят в сферу, отвечающую ассоциату, производился графически (рис. 3.21).

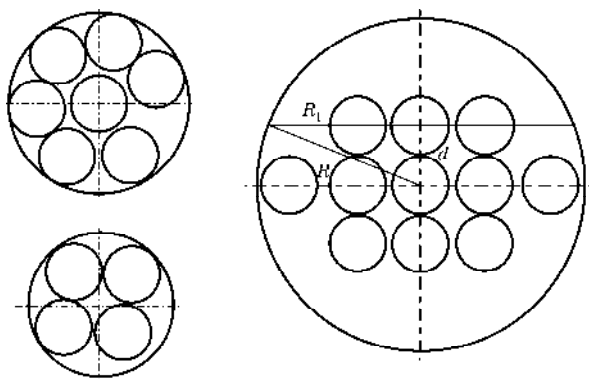


Рис. 3.21

Схема подсчета числа молекул в конформации клубка в ассоциате по слоям.

Слева — сечения слоев

Вначале рассматривали заполнение самого большого шарового слоя ассоциата: центральной части. Высота шарового слоя равна диаметру надмолекулярного клубка. Заполнение слоев происходит по принципу наибольшего количества макромолекул, но сферы, в которые они вписываются, не должны перекрываться. Достаточно подсчитать количество макромолекул в центральном шаровом слое и в одном из отсекаемых сегментов. Тогда количество макромолекул N , входящих в ассоциат, определится по формуле

$$N = N_{\text{центр}} + 2N_{\text{сегм.}}$$

Спирали рассматривали в виде цилиндра с диаметром D , который определяется как удвоенный большой шаг спирали из экспериментальных данных. Для расчета количества макромолекул в надмолекулярных частицах использовали наибольший шаг спирали 12.5 \AA . При этом необходимо учитывать сольватацию полярных макромолекул. Так в работах [23, 24] обнаружено, что число молекул растворителя, связанное со звеном НЦ, ДАЦ, ТАЦ при бесконечном разведении, может изменяться от 1 до 12. В работе [25] показано, что концентрации возникновения полностью анизотропных опалесцирующих водных растворов ГПЦ (50–55%) соответствует примерно 18 молекул воды на звено полимера. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению количества воды, приходящейся на звено ГПЦ, и при $\omega_2 = 0.76$ мономерному звену соответствует лишь 6 молекул воды, т. е. ~ 2 молекулы воды на гидроксильную группу звена полимера. В работе [26] говорится, что при $c > 45\%$ все молекулы ацетона связаны НЦ, при $c = 45\%$ 6 молекул ацетона приходится на замещенное глюкозидное звено. При предположении наличия двойного сольватного слоя у макромолекул ЦЭЦ параметры цилиндра, в который вписывается сольватированная макромолекула, следующие:

$$L^* = L_{\text{спираль}} + 4d$$

$$D^* = D_{\text{спираль}} + 4d.$$

$d = 5.3 \text{ \AA}$ (диаметр молекулы растворителя ДМАА) (рис. 3.22).

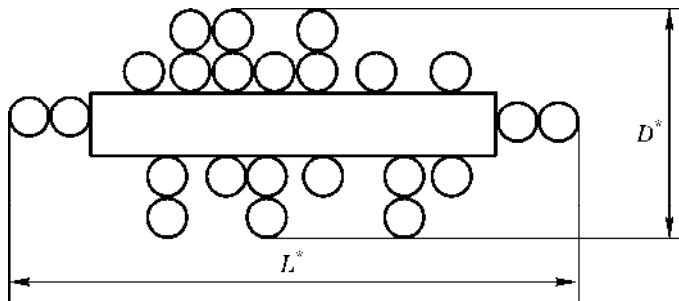


Рис. 3.22

Учет сольватации макромолекул производных целлюлозы, находящихся в конформации спирали

Макромолекулы при образовании жидкого кристалла имеют некоторый угол отклонения от оси упорядочения. Это отклонение описывается параметром порядка Q , который равен

$$Q = \frac{1}{2}(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$$

$$Q = 0,63 \quad \theta \approx 30^\circ$$

и для мезоморфного состояния находится в пределах от 0.4 до 0.8. Для расчета использовали значение 0.63, что соответствует углу $\theta \sim 30^\circ$. Далее рассчитывали параметры цилиндра, в который вписывается сольватированная макромолекула при отклонении от продольной оси по формулам (рис. 3.23):

$$L' = L^* \cos \theta + D^* \sin \theta$$

$$D' = L^* \sin \theta + D^* \cos \theta$$

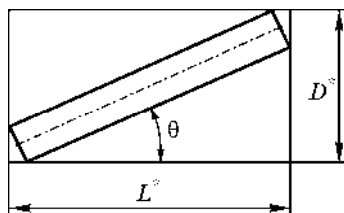


Рис. 3.23

Учет отклонения макромолекул от оси упорядочения

Для подсчета макромолекул, входящих в сферическую надмолекулярную частицу (НМЧ) радиусом r_w , последнюю заменяли на куб с большой диагональю, равной диаметру НМЧ $2r_w$. Этот куб заполняли цилиндрами с параметрами L' , D' . Схема расчета числа спиральных макромолекул в НМЧ приведена на рисунке 3.24.

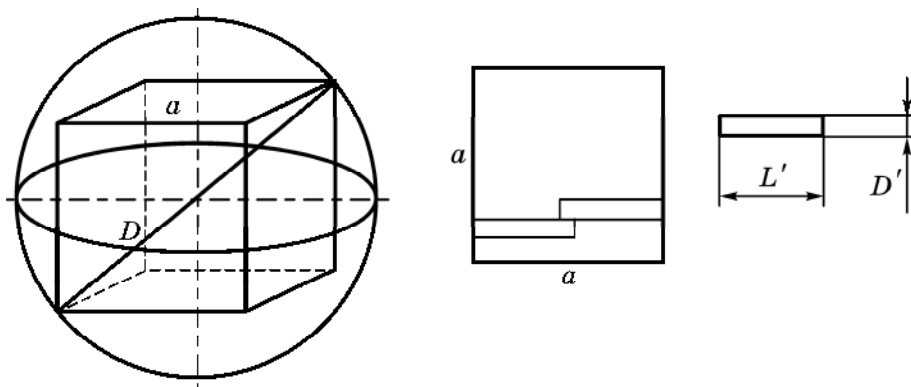


Рис. 3.24

Схема расчета числа спиральных макромолекул в надмолекулярной частице

Заполнение слоев производили по принципу наибольшего количества макромолекул. Расчет количества макромолекул, входящих в НМЧ, производили по формулам:

$$a = \frac{D}{\sqrt{3}} = \frac{2R}{\sqrt{3}} \quad R = kL' \quad \frac{L'}{D'} = \alpha$$

$$S = \text{Отбр} \frac{2}{\sqrt{3}} k \alpha$$

$$n = \text{Отбр} \frac{2}{\sqrt{3}} k$$

$$N = S^2 n.$$

Параметры k и α вводятся для удобства расчета. Функция «Отбр» в формулах означает то, что берется целая часть числа. S — количество слоев цилиндров при заполнении куба, n — количество цилиндров, выстраивающихся осями вращения параллельно ребру куба.

На рисунке 3.25 приведена концентрационная зависимость числа макромолекул ЦЭЦ в супрамолекулярных частицах. Видно, что в диапазоне массовых долей полимера 0.2–0.3 в НМЧ содержится 10–20 макромолекул. Вблизи фазового ЖК перехода надмолекулярные частицы содержат $\sim 5 \times 10^4$ макромолекул.

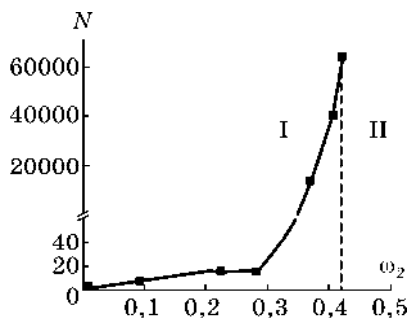


Рис. 3.25

Зависимость числа макромолекул в НМЧ системы ЦЭЦ — ДМАА при 298 К.
I — изотропная область; *II* — анизотропная область.

ГЛАВА 4. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Для определения температуры фазового перехода в динамических условиях применяли следующие методики.

1. В зазор между стеклянным ротором и статором помещали прозрачный раствор полимера. Задавали постоянную скорость сдвига и охлаждали (или нагревали) со скоростью 12 К/ч. За температуру фазового перехода принимали температуру начала помутнения раствора.

2. В металлический рабочий узел вискозиметра помещали раствор, измеряли температурную зависимость напряжения сдвига τ и рассчитывали вязкость η . За T_f принимали температуру резкого изменения хода кривой $\eta-T$.

На рисунках 4.1 и 4.2 приведены температурные и концентрационная зависимости вязкости изученных растворов. Они описываются кривыми с резкими максимумами, что типично для растворов с ЖК переходами [1–7].

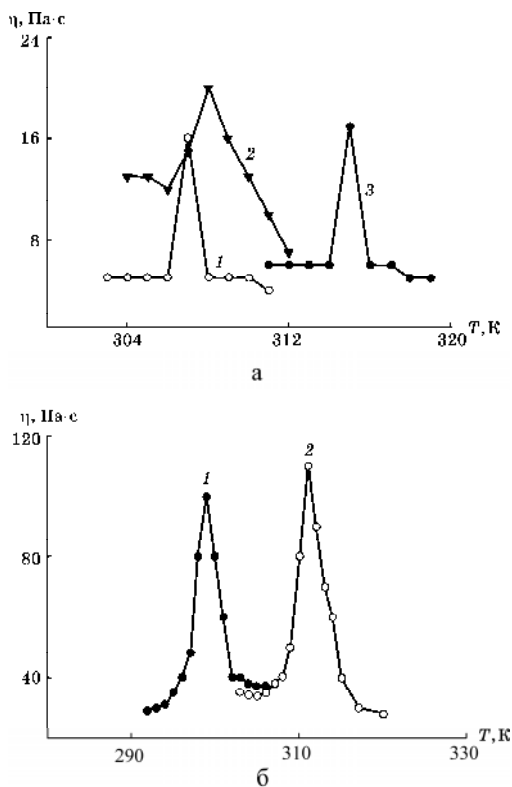


Рис. 4.1

Температурные зависимости вязкости растворов:

a — ГПЦ-3 — ДМАА (1, 3) и ПБГ — ДМФА (2): $c = 42.9$ (1), 19.4 (2) и 44.5% (3);
б — ГПЦ-3 — этанол; $c = 36$ (1) и 42.1% (2); *в* — ГПЦ-1 — ДМФА: $c = 50$ (1) и 54.9% (2).
 Скорость сдвига $\gamma = 8 \text{ с}^{-1}$.

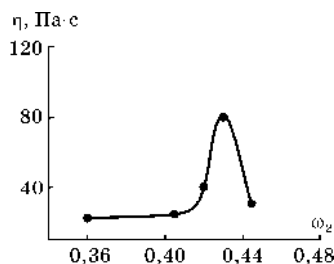


Рис. 4.2

Концентрационная зависимость вязкости системы «ГПЦ-3 — этанол». $T = 313 \text{ K}$. $\gamma = 8 \text{ c}^{-1}$

Согласно Грэю, такой вид температурной и концентрационной зависимостей вязкости соответствует фазовому переходу изотропная жидкость — нематический жидкий кристалл. Таким образом, при охлаждении растворов ГПЦ, ЦЭЦ и ПБГ холестерические жидкие кристаллы, существующие в статических условиях, в сдвиговом поле не образуются. Следовательно, в динамических условиях меняется тип жидкого кристалла с холестерического на нематический.

При изучении деформированных растворов методом поляризационной микроскопии обнаружено появление «полосатых» текстур, свидетельствующих об образовании доменной надмолекулярной структуры (см. рис. 4.3–4.7).



Рис. 4.3

Микрофотография раствора «ГПЦ-3 — ДМАА». $c = 47.9\%$. $\gamma = 0 \times 120$

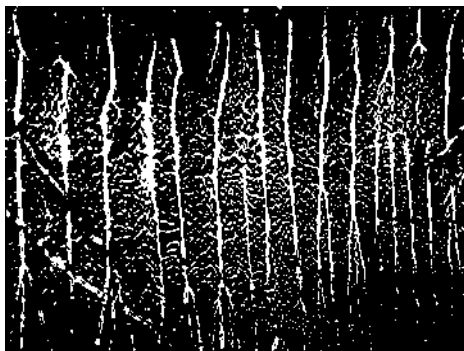


Рис. 4.4

Микрофотография раствора «ГПЦ-3 — ДМАА». $c = 45.5\%$. $\gamma = 12 \text{ c}^{-1} \times 120$



Рис. 4.5

Микрофотография раствора «ГПЦ-3 — ДМАА». $c = 42.9\%$. $\gamma = 60 \text{ с}^{-1} \times 120$

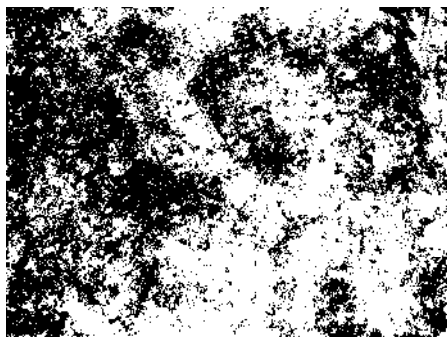


Рис. 4.6

Микрофотография раствора «ЦЭЦ в ДМАА». $c = 51.2\%$. $\gamma = 0 \times 120$

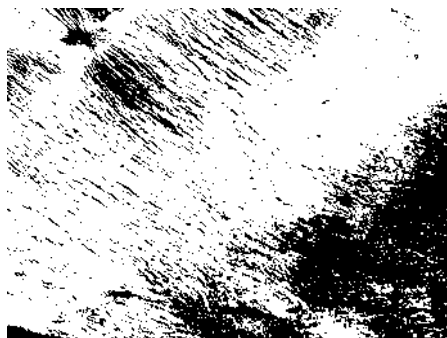


Рис. 4.7

Микрофотография раствора «ЦЭЦ в ДМАА». $c = 51.2\%$. $\gamma = 60 \text{ с}^{-1} \times 120$

Поскольку жидкие кристаллы нематического типа существуют при более высоких температурах, чем холестерические, температурно-концентрационная область существования анизотропных растворов в механическом поле изменяется.

На рисунке 4.8 приведены пограничные кривые, отвечающие началу возникновения ЖК фазы в растворах ЦЭЦ в ДМФА и ДМАА, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле.

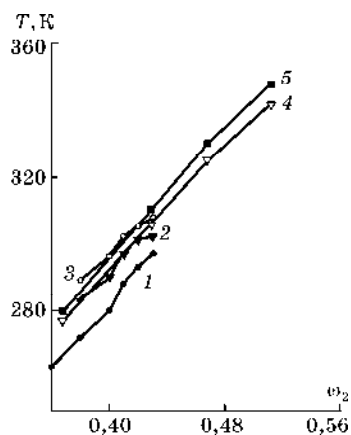


Рис. 4.8

Пограничные кривые растворов «ЦЭЦ в ДМФА» (1–3) и «ЦЭЦ — ДМАА» (4, 5): $\gamma = 0$ (1, 4), 60 (2), 12 (3) и 2.4 (5) с^{-1}

Механическое воздействие приводит к расширению температурно-концентрационной области существования анизотропных растворов ЦЭЦ, что обусловлено сменой типа жидких кристаллов, как это было описано выше.

Результаты исследования фазовых переходов в системе «ГПЦ — ДМАА» представлены на рисунке 4.9.

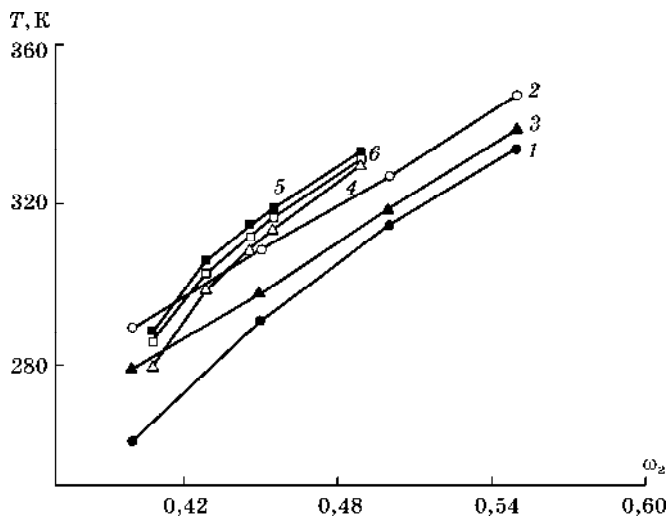


Рис. 4.9

Пограничные кривые системы «ГПЦ-1–ДМАА» (1–3), «ГПЦ-3 — ДМАА» (4–6), определенные при скоростях сдвига: 0 (1, 4), 60 (2, 5) и 12 с^{-1} (3, 6)

Механическое воздействие приводит к расширению области ЖК фазы, что связано с описанными выше причинами.

Полученные в статических и динамических условиях пограничные кривые систем «ГПЦ — этанол», «ГПЦ — уксусная кислота» и «ПБГ — ДМФА» приведены на рисунке 4.10.

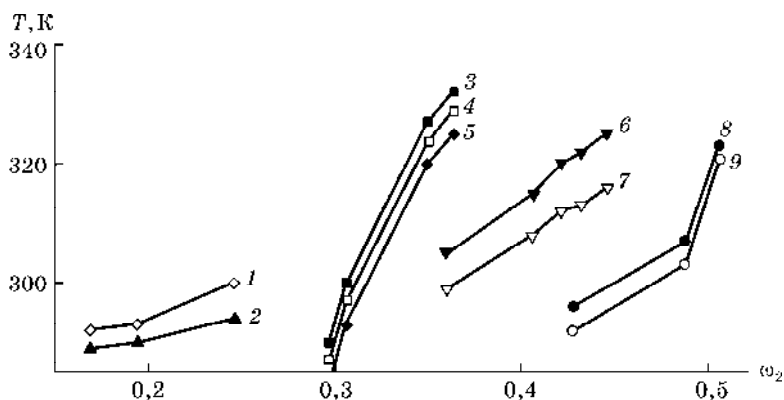


Рис. 4.10

Пограничные кривые систем «ПБГ — ДМФА» (1, 2), «ГПЦ-2 — уксусная кислота» (3–5), «ГПЦ-3 — этанол» (6, 7) и «ГПЦ-1 — этанол» (8, 9). $\gamma = 0$ (1, 3, 6, 8), 60 (5), 12 (4, 9), 8 (7) и 6 с^{-1} (2)

Статические пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, с увеличением молекулярной массы ГПЦ смещаются в область меньших концентраций, что согласуется с теорией Флори. Для данных систем обнаружено понижение температуры образования ЖК фазы при деформировании, что может быть вызвано разрушением механическим полем существующих в растворах надмолекулярных структур. Аналогичное явление известно для полимерных систем с кристаллическим и аморфным разделением фаз (см. главу 2).

На рисунках 4.11 и 4.12 приведены фазовые диаграммы систем «ГПЦ-2 — вода» и «ГПЦ-3 — вода».

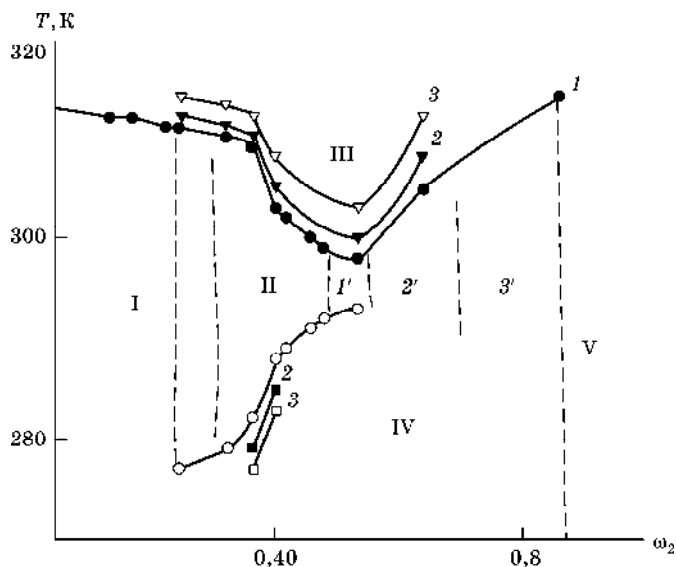


Рис. 4.11

Пограничные кривые системы «ГПЦ-2 — вода», определенные при $\gamma = 0$ (1), 12 (2) и 60 с^{-1} (3).

Цвет растворов: 1' — красный; 2' — зеленый; 3' — фиолетовый. Пояснения в тексте

На диаграмме системы «ГПЦ-2 — вода» можно выделить пять областей: *I* — область изотропных прозрачных растворов, *II* — область анизотропных прозрачных растворов, *III* — область расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета, *IV* — область анизотропных, опалесцирующих по всему объему растворов. При концентрации ГПЦ $\omega_2 \sim 0.8$ в растворах образуются кристаллосольваты (область *V*). Пограничная кривая, характеризующая фазовый переход при нагревании, имеет форму бинодали. По-видимому, в результате уменьшения степени гидрофильной и гидрофобной гидратации при нагревании вначале происходит аморфное расслаивание растворов с образованием двух сосуществующих разбавленной и концентрированной фаз (НКТР равна 298 К). Одновременно с этим в концентрированной фазе образуются анизотропные кристаллосольваты, выпадающие в осадок. Наблюдается изменение цветности растворов с массовой долей полимера $\omega_2 > 0.45$. Переход цветов красный \rightarrow зеленый \rightarrow фиолетовый свидетельствует об уменьшении длины волны рассеиваемого растворами света и может быть связан с уменьшением шага холестерической спирали при увеличении концентрации полимера в растворе.

В связи с тем, что молекулярная масса ГПЦ-3 почти на порядок больше молекулярной массы ГПЦ-2, ее растворимость в воде значительно хуже. На фазовой диаграмме этой системы (рис. 4.12) можно выделить три области.

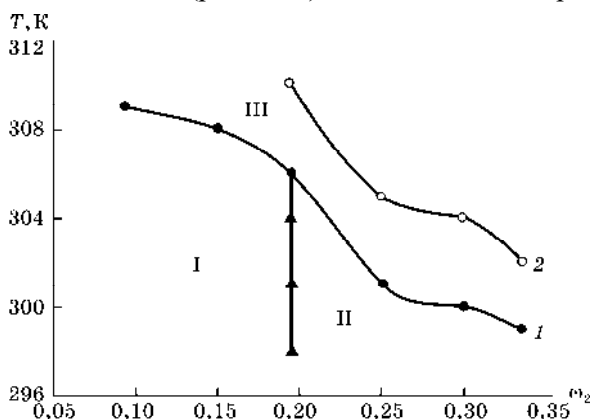


Рис. 4.12

Пограничные кривые системы «ГПЦ-3 — вода», определенные при $\gamma = 0$ (1) и 12 с^{-1} (2).

Пояснения в тексте

Из сопоставления фазовых диаграмм, приведенных на рисунках 4.11 и 4.12, следует, что при увеличении *M* полимера пограничная кривая, отвечающая образованию анизотропных ЖК растворов, смещается в область меньших концентраций, что согласуется с теорией Флори.

Для обеих систем деформирование способствует повышению температур расслаивания при нагревании и понижению температур перехода из области *II* в область *III*. Это может быть обусловлено разрушением зародышей новых фаз механическим полем, как было обнаружено для ряда систем «полимер — растворитель» с аморфным и кристаллическим разделением фаз.

Добавление макромолекул ГЭЦ-1 или ГПЦ к растворам ЦЭЦ в ДМФА приводит к повышению температур образования анизотропной фазы на 10° . Таким образом, наблюдается явление, типичное для растворов полимеров [8, 9]: добавление второго полимера в раствор первого приводит к ухудшению его взаимодействия с растворителем, что в данном случае вызывает повышение температуры образования ЖК фазы. Это явление теоретически рассмотрено в работе Флори с сотр. [10], где было показано, что добавление жесткоцепного полимера в бинарную систему «палочкообразный полимер — растворитель» расширяет область сосуществования изотропной и анизотропной фаз.

Полученные данные использовали для расчета энтальпии активации вязкого течения ΔH^* с помощью уравнения $\eta = Ae^{\Delta H^*/RT}$. Рассчитанные величины ΔH^* изотропных растворов полимеров и их смесей по порядку величины согласуются с аналогичными данными для других полимерных систем [11] и приведены на рисунке 4.13 в зависимости от концентрации полимера. Начальное увеличение энтальпии активации вязкого течения с ростом концентрации полимера свидетельствует об увеличении взаимодействия между макромолекулами при приближении к концентрации ЖК перехода. Уменьшение ΔH^* связано с ЖК переходом и с изменением механизма течения: в изотропной фазе происходит течение неупорядоченных макромолекул, что требует большего напряжения сдвига, чем для анизотропной фазы, в которой макромолекулы легко ориентируются по направлению течения.

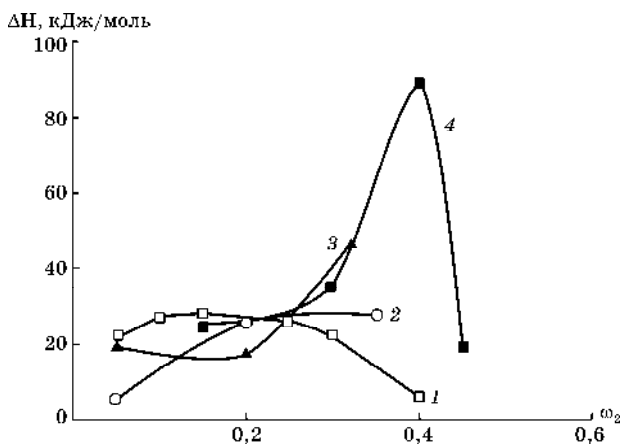


Рис. 4.13

Концентрационные зависимости ΔH^* систем: «ЦЭЦ — ДМФА» (1), «ЦЭЦ/ГПЦ-1 — ДМФА» (2), «ЦЭЦ/ГЭЦ-1 — ДМФА» (3) и «ЦЭЦ — ДМАА» (4)

Энтальпия активации вязкого течения анизотропных систем в 3–4 раза меньше ΔH^* изотропных растворов. Для систем «ЦЭЦ/ГЭЦ — ДМФА» и «ЦЭЦ/ГПЦ — ДМФА» не удалось приготовить более концентрированные растворы из-за плохой растворимости смеси полимеров, поэтому уменьшение ΔH^* не было обнаружено.

На рисунке 4.14 приведены концентрационная зависимость ΔH^* системы «ГЭЦ-2 — ДМФА».

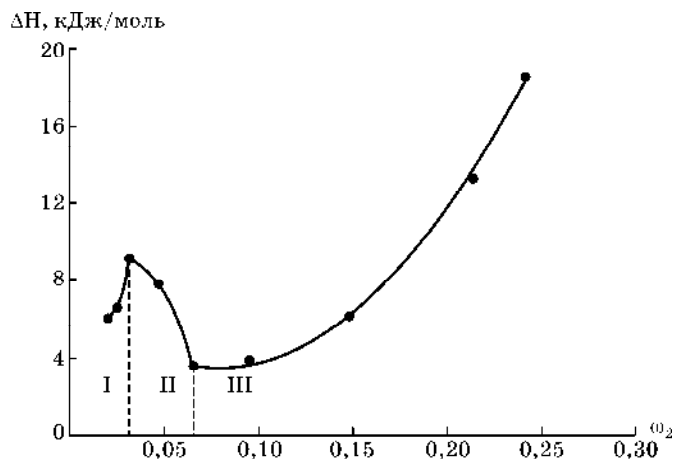


Рис. 4.14

Концентрационная зависимость энthalпии активации вязкого течения системы «ГЭЦ-2 — ДМФА»

На первом участке (изотропные растворы) наблюдается увеличение энthalпии с ростом концентрации, что согласуется с общепринятыми представлениями. При образовании анизотропной фазы (участок II) величина энthalпии активации уменьшается в связи с изменением механизма течения, как это было описано выше для других систем. Второй участок кривой соответствует сосуществованию двух фаз: изотропной и анизотропной. Третий участок отвечает однофазным анизотропным системам. При этом повышение концентрации приводит только к возрастанию энthalпии активации вязкого течения растворов из-за увеличения межцепного взаимодействия. Таким образом, данные о концентрационной зависимости энthalпии активации вязкого течения позволяют определять границы «коридора», в котором сосуществуют изотропная и анизотропная фазы.

Заключение

Деформирование анизотропных ЖК растворов ГПЦ, ЦЭЦ и ПБГ приводит к смене типа жидкого кристалла с холестерического на нематический и образованию крупных надмолекулярных образований — доменов. Смена типа жидкого кристалла в механическом поле вызывает изменение температурно-концентрационных границ существования анизотропных растворов. Ширина области ЖК растворов может увеличиваться, если преобладают ориентационные процессы, и уменьшаться, если преобладают процессы разрушения механическим полем надмолекулярных ЖК образований в растворах.

Зависимость ΔT (ΔT — разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ описывается кривыми с максимумом (рис. 4.15). Такой характер зависимости связывают с протеканием в системе двух противоположно направленных процессов: ориентацией макромолекул по направлению течения, что способствует фазовому переходу, и разрушением механическим полем зародышей новой фазы, что препятствует возникновению ЖК фазы.

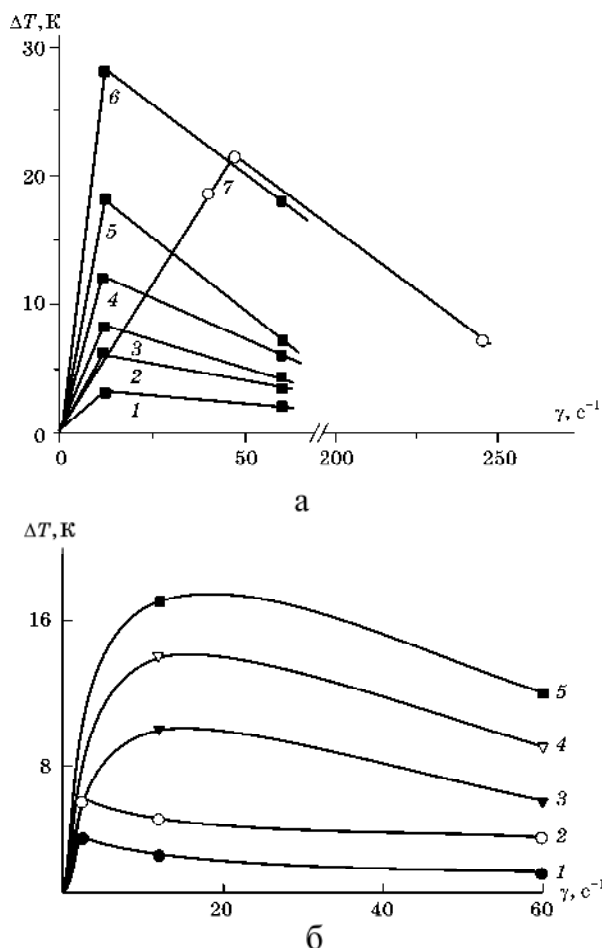


Рис. 4.15

Зависимость ΔT от скорости сдвига растворов:

a — ГПЦ-2 (1–3) и ГПЦ-1 (4–6) в ДМАА и ПЭ ($M = 2.3 \times 10^5$) в п-ксилоле (7). $c = 48.9$ (1), 44.6 (2), 40.8 (3), 50.0 (4), 45.0 (5), 40.0 (6) и 40.0% (7); *б* — ЦЭЦ в ДМАА (1, 2) и ДМФА (3–5); $c = 42.9$ (1), 51.2 (2), 43.0 (3), 41.0 (4) и 38.0% (5).

На рисунке 4.15 для сравнения приведены данные для системы с кристаллическим разделением фаз ПЭ — п-ксилол. Видно, что ориентационные процессы (увеличение ΔT) для ЖК перехода наблюдаются при более низкой скорости сдвига (~ на 1 порядок).

Увеличение молекулярной массы ЖК полимера уменьшает величину ΔT . Это еще одно отличие в поведении ЖК систем в сдвиговом поле от систем с аморфным и кристаллическим разделением фаз. Обнаруженное явление обусловлено тем, что большим по размерам молекулам труднее ориентироваться по направлению течения, чем малым.

Из рисунка 4.15 следует также, что с увеличением концентрации полимера в растворах наблюдается уменьшение величины ΔT . Это связано, по-видимому, с возрастанием вязкости и плотности флуктуационной сетки зацеп-

лений, препятствующей протеканию ориентационных процессов в системе. В целом концентрационная зависимость ΔT должна описываться кривыми с максимумом (рис. 4.16).

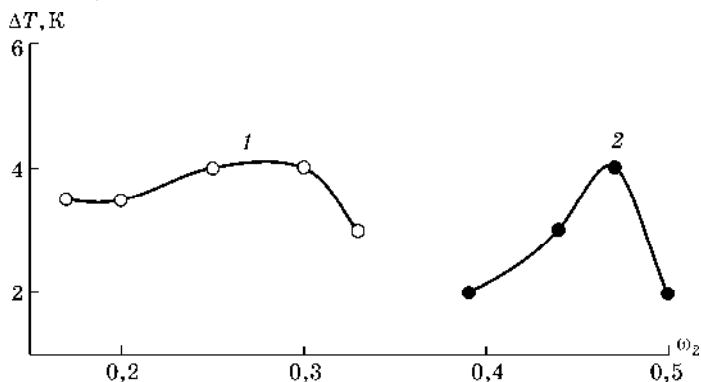


Рис. 4.16

Концентрационная зависимость ΔT для систем «ГПЦ-3 — вода» (1) и «ГПЦ-1 — этанол» (2), $\gamma = 12$ (1) и 8 с^{-1} (2)

Повышение ΔT с увеличением концентрации полимеров обусловлено началом образования флуктуационной сетки зацеплений, которая еще не препятствует протеканию ориентационных процессов в системе. В этом случае вязкость растворов велика и гидродинамическое поле существенно влияет на T_{ϕ} и ΔT . При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы, приводя к уменьшению величины ΔT .

Концентрационная зависимость энтальпии активации вязкого течения ЖК систем описывается кривой с экстремумами, концентрации которых отвечают концентрациям коридора, в котором сосуществуют изотропная и анизотропная фазы.

ГЛАВА 5. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

5.1. Влияние магнитного поля на поведение жидкокристаллических систем

Низкомолекулярные жидкие кристаллы хорошо ориентируются в магнитном и электрическом полях. В общем случае это объясняется анизотропией диамагнитной восприимчивости $\Delta\chi$ или диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ вдоль и поперек большой оси молекул. Молекулы ЖК веществ выстраиваются таким образом, чтобы направление с большими значениями χ (или ϵ) оказалось параллельным вектору напряженности поля [1].

В тонких слоях нематических или холестерических низкомолекулярных жидких кристаллов при воздействии на них постоянного (или переменного) электрического поля часто возникает доменный рисунок. Полимерные жидкие кристаллы в электрическом и магнитном полях, как правило, не образуют четких доменных структур. Возможно, это связано с большой длиной молекул и высокой вязкостью растворов, затрудняющих процессы массопереноса в таких системах. Однако поведение полимерных ЖК систем в силовых полях еще недостаточно хорошо исследовано. Этими проблемами только начинают заниматься. Причем исследованиями подобного рода движет в основном научный интерес, в то время как низкомолекулярные жидкие кристаллы находят широкое практическое применение. На данный момент в литературе больше внимания уделяется холестерическим системам, нематические системы исследуются мало, а что касается смектических структур, то какие-либо данные по ним практически отсутствуют.

Наибольшего внимания заслужили холестерические структуры, так как ими достаточно легко управлять с помощью магнитного и электрического полей. Ориентация молекул в слоях параллельно внешнему полю приводит к увеличению шага спирали ($2p$), и при некоторой критической напряженности магнитного (H_c) или электрического (полей — к разрушению холестерического порядка и превращению его в вынужденный нематический. Следовательно, воздействие силового поля на холестерическую спираль носит пороговый характер. Эволюция шага холестерической спирали под воздействием магнитного поля представлена на рисунке 5.1 [1].

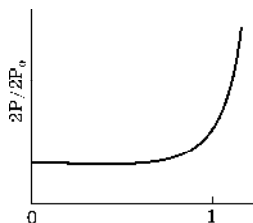


Рис. 5.1

Эволюция шага холестерической спирали под воздействием магнитного поля
(в приведенных переменных)

В работе [2] исследован фазовый переход водной системы поли-*N*-винилкапролактама (ПВКЛ) после комбинированного электромагнитного воздействия. Электромагнитная обработка исследуемой системы приводит к сжатию температурного диапазона начальной стадии фазового перехода. Это говорит о достаточно сложной динамической картине изменения состояния водно-полимерной системы вблизи $T_{\phi} = 37.5^{\circ}\text{C}$, которое весьма чувствительно к воздействию комбинированного поля. В таком достаточно устойчивом (квазиравновесном, или стационарном) состоянии поведение системы, вплоть до T_{ϕ} , наиболее ярко свидетельствует о том, что энергия взаимодействия молекул воды и полимера (свободная энергия гидратации) значительно уменьшается. Этот эффект может быть интерпретирован как усиление межмолекулярной динамической ассоциации между молекулами воды, находящимися вблизи полимера, или, как представляется нам, усиление гидрофобного взаимодействия между «собственными» и «чужими» звеньями макромолекул. В отличие от исходного состояния полимерной системы, электромагнитное воздействие приводило после латентного периода (2–5 мин) к появлению на Фурье-спектрах стохастических периодических резонансов, по частоте соответствующих подаваемому сигналу. Вместе с тем наблюдалось появление новых полос-обертонов, интенсивность и проявление которых специфично и связано с величиной напряженности H_0 постоянного магнитного поля и температурой раствора.

Авторы [2] говорят о том, что существует оптимальная область параметров электромагнитного воздействия, при которых возможно образование коррелированных крупномасштабных колебаний в процессе ассоциации находящихся в водном растворе макромолекул ПВКЛ. Такие синфазные колебания, по-видимому, и изменяют интегральные свойства системы, о которых шла речь выше. Превышение параметров поля над оптимумом вызывает рассинхронизацию кооперативного процесса.

В работах [3–5] объектами исследования являются растворы фракций ПБГ различной M , а молекулярная упорядоченность характеризуется квадрупольным расщеплением сигнала ЯМР дейтронов, более чувствительным к молекулярной упорядоченности, чем дипольное расщепление ЯМР протонов. Кроме того, для ускорения ориентации ЖК раствора в магнитном поле часть экспериментов проводили при повышенной температуре. Авторы показали, что максимальное расщепление сигнала ЯМР и пропорциональный расщеплению фактор ориентации молекул растворителя наблюдается в растворе низкомолекулярной фракции ($M = 5 \cdot 10^4$). Фракция с меньшей M ($\sim 2 \cdot 10^4$) не образует ЖК состояния. Раствору следующей фракции с вдвое более длинными макромолекулами свойственен вдвое меньший фактор молекулярной ориентации. Дальнейший рост M приводит к менее значительному снижению фактора ориентации. Сопоставляемые эксперименты различаются шириной ММР использованных образцов и величиной ориентирующего поля (2.35 и 11.75 Тл). Последнее обстоятельство ответственно, видимо, за большие расщепления сигнала ЯМР протонов в более сильном магнитном поле. Поскольку с ростом M полимера возрастает вязкость его растворов, не исключено, что меньшая упорядоченность растворов высокомолекулярного ПБГ обусловлено незавершенностью

процесса ориентации. В таком случае можно рассчитывать, что нагревание в магнитном поле снизит вязкость раствора и ориентация завершится. Однако для исследованных растворов это не произошло. Обратимое снижение величины расщепления сигнала при повышении температуры можно объяснить частичной диссоциацией комплекса полимера с растворителем и снижением доли ориентированных молекул дихлорметана, связанных с макромолекулами. Можно принять, что в этих экспериментах достигнута предельная равновесная степень ориентации ЖК растворов в магнитном поле для всех исследованных образцов.

В работе [6] авторы сообщают о существенном влиянии раскрутки холестерической спирали и перехода полидомена в монодомен, индуцированного магнитным полем, на температуру изотропизации холестерических полимерных сеток, получаемых в результате облучения быстрыми электронами или γ -лучами пленок линейного сополимера. В результате приложения магнитного поля (11 Тл) к указанному сополимеру при температурах выше температуры стеклования происходит раскрутка холестерической спирали в полидоменном образце и полидомен-монодоменный переход, фиксируемый по появлению прозрачности в исходно светорассеивающем образце и характерной текстур-рентгенограмме. Последняя свидетельствует об образовании индуцированной магнитным полем нематической фазы с преимущественной ориентацией директора вдоль направления приложения поля.

В постоянном магнитном поле с $H = 1120$ кА/м за 30 мин достигается полная ориентация ЖК-растворов ПБА в ДМАА с 3% LiCl и ПФТА в серной кислоте [1]. Конечное состояние регистрируется как визуально (раствор становится прозрачным вдоль силовых линий магнитного поля и непрозрачным поперек этих линий), так и по спектрам ЯМР растворителей. При этом в серной кислоте растворы ПБА молекулярно дисперсны, а в ДМФА — существуют ассоциаты молекул. Ориентация растворов ПБА в магнитном поле протекает путем кооперативного перемещения макромолекул фиксированными объемами, размеры которых составляют несколько десятых миллиметров. Происходит дробление объема раствора на микроцилиндры с осями, перпендикулярными поверхности стекол. Молекулы в цилиндре поворачиваются вдоль поля, что приводит к закручиванию цилиндров. Можно говорить о магнитных доменах в жидких кристаллах ПБА размером 10^{-2} – 10^{-3} см.

Влияние магнитного поля на жидкие кристаллы изучалось Меером [7] и де Женом [8]. Они рассмотрели поведение холестерического жидкого кристалла в магнитном поле и обнаружили, что при критической напряженности H_c магнитного поля реализуется полный переход к нематической ЖК структуре. При этом

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{K_{22}}{\Delta\chi_m} \right)^{1/2} \frac{1}{p_0}, \quad (5.1)$$

где p_0 — шаг холестерической спирали в отсутствие магнитного поля; $\Delta\chi_m$ — анизотропия магнитной восприимчивости жидкого кристалла; K_{22} — модуль

упругости холестерической мезофазы, препятствующий переориентации. Приведенное уравнение учитывает анизотропию $\Delta\chi$ одной молекулы. Теория предсказывает медленное увеличение шага холестерической спирали при небольшой напряженности магнитного поля, а затем экспоненциальный рост шага холестерической спирали вблизи критической напряженности магнитного поля (см. рис. 5.1).

Теория была проверена на лиотропных жидких кристаллах ПБГ в ряде растворителей (Чандрасекар [9], 1977; Иизука, 1973 [10]; ДюПре и Дьюк, 1974 [11], 1975 [12]; ДюПре и сотр. 1976 [13], 1977 [14]; Патэл и ДюПре, 1979 [15]). Согласно Миллеру [16], молекулы жидких кристаллов ориентируются вдоль силовых линий магнитного поля. Эта ориентация обусловлена анизотропией магнитной восприимчивости молекул, которая, в свою очередь, обусловлена анизотропией их строения.

В работах Иизуки с сотр. [1], Сридхара с сотр. [1] рассматривается молярная диамагнитная анизотропия для нематической мезофазы

$$\Delta\chi^* = \chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^* = N_A(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \quad (5.2)$$

и холестерической мезофазы

$$\Delta\chi^* = \chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^* = -0.5(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})S, \quad (5.3)$$

где $S = 0.5(3\cos^2\theta - 1)$ — параметр порядка (θ — усредненное угловое отклонение молекул в нематическом слое), $\chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^*$ относится к оси холестерической спирали.

При таком рассмотрении ориентация молекул протекает в две стадии: вначале оси холестерических спиралей располагаются перпендикулярно вектору напряженности, а затем уже исчезает азимутальный разворот между плоскостями с образованием ориентированной нематической мезофазы (рис. 5.2).

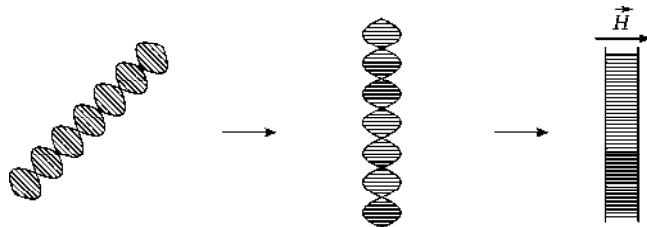


Рис. 5.2

Ориентационные процессы при нахождении холестерической спирали во внешнем магнитном поле ($H > H_c$)

5.2. Фазовые переходы и структура растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле

В данной главе обсуждаются результаты исследований в магнитном поле, проведенные с помощью установки, создающей постоянное магнитное поле напряженностью до 15 000 кЭ (рис. 5.3).

Между полюсами магнита помещали прозрачный раствор полимера в запаянной ампуле. Вектор напряженности магнитного поля направлен перпенди-

кулярно слою раствора в запаянной ампуле. С помощью термостатирующей рубашки изменяли температуру раствора и фиксировали температуру начала появления опалесценции, которая вызвана возникновением ЖК состояния.

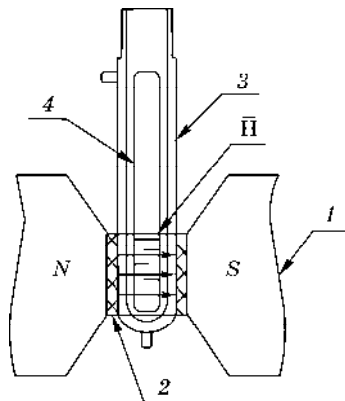


Рис. 5.3

Схема магнитной установки:

1 и 2 — наконечники электромагнита; 3 — термостатирующая рубашка; 4 — ампула с раствором; H — вектор напряженности магнитного поля.

В магнитном поле были получены фазовые диаграммы следующих систем: «ГПЦ — этанол», «ГПЦ — ДМАА», «ГПЦ — вода», «ЦЭЦ — ДМАА», «ЦЭЦ — ДМФА», «ПБГ — ДМФА». При воздействии магнитного поля на ЖК растворы эфиров целлюлозы наблюдается повышение температуры фазового ЖК перехода и сохранение повышенной температуры в течение многих часов после прекращения воздействия магнитного поля. Это позволяет говорить о том, что системы «эфир целлюлозы — растворители» являются «системами с памятью». Результаты исследования представлены на рисунке 5.4–5.6.

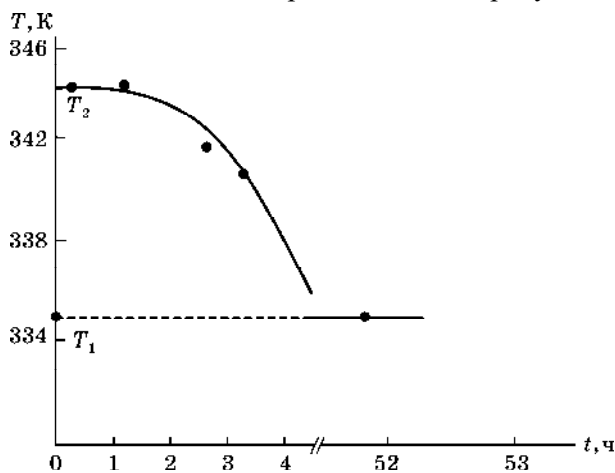


Рис. 5.4

Изменение T_{ϕ} раствора ГПЦ-3 в ДМАА ($\omega_2 = 0.51$) после обработки магнитным полем с напряженностью 7 кЭ. $T_1 - T_{\phi}$ при 0 кЭ, $T_2 - T_{\phi}$ при 7 кЭ. Температура термостатирования 370 К

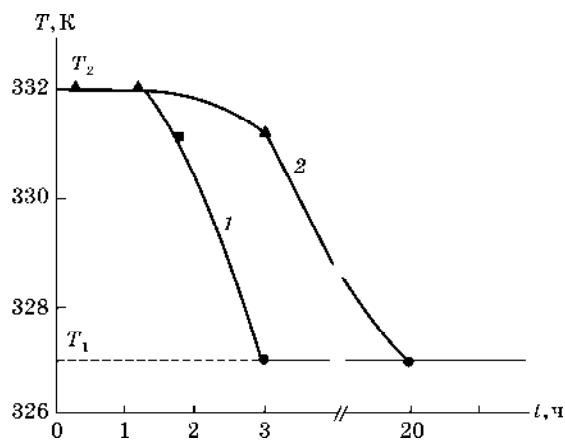


Рис. 5.5

Изменение T_{ϕ} раствора ЦЭЦ в ДМАА ($\omega_2 = 0.48$) после обработки магнитным полем с напряженностью 7 кЭ. T_1 — T_{ϕ} при 0 кЭ, T_2 — T_{ϕ} при 7 кЭ. Температура термостатирования 370 К (1), 298 К (2)

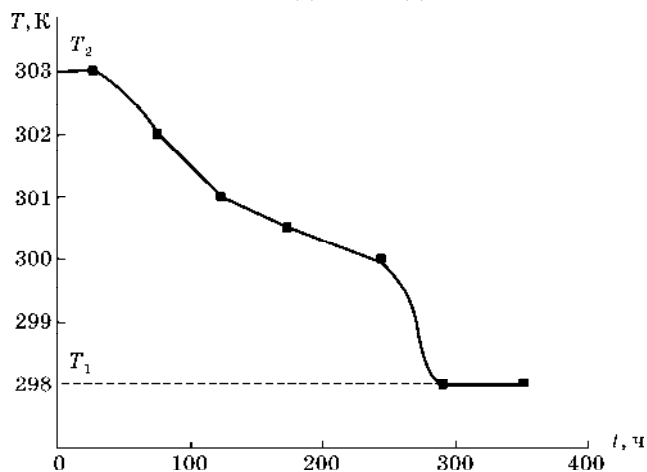


Рис. 5.6

Изменение T_{ϕ} раствора ГПЦ-1 в воде ($\omega_2 = 0.54$) после обработки магнитным полем с напряженностью 5 кЭ. T_1 — T_{ϕ} при 0 кЭ, T_2 — T_{ϕ} при 5 кЭ. Температура термостатирования 298 К

Видно, что магнитное поле повышает температуру образования ЖК фазы. Согласно литературным данным, это может быть вызвано изменением типа жидкого кристалла, а именно фазовым переходом холестерический ЖК → нематический ЖК.

Из рисунков 5.4–5.6 следует, что со временем повышенная магнитным полем температура фазового ЖК перехода понижается до исходного значения (до воздействия магнитного поля). Это говорит о том, что тепловое движение разрушает ориентацию макромолекул, вызванную магнитным полем. Чем выше температура термостатирования растворов, тем сильнее тепловое движение и быстрее процесс восстановления исходной структуры растворов. Данные, представленные на рисунках 5.4–5.6, использовали для оценки времени релакса-

ции τ процесса обратного перехода нематический ЖК — холестерический ЖК в растворах после прекращения воздействия магнитного поля. Расчеты проводили по уравнению:

$$\Delta T = \Delta T^0 e^{-t/\tau},$$

где ΔT^0 и ΔT — разность температур фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствии при $t = 0$ (ΔT^0) и при разных временах t после выключения магнитного поля (ΔT) соответственно. Рассчитанные величины τ приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

Величины τ процесса перехода нематический ЖК — холестерический ЖК

Система	T , К	τ , ч
ГПЦ-3 — ДМАА ($\omega_2 = 0.51$)	298	18
ЦЭЦ — ДМАА ($\omega_2 = 0.48$)	298	11
	370	8
ГПЦ-1 — вода ($\omega_2 = 0.54$)	298	260

Полученные данные использовали для оценки порядка величины теплоты активации (ΔH) процесса перехода нематический ЖК — холестерический ЖК в растворах после прекращения воздействия магнитного поля с использованием уравнения

$$\ln \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right),$$

где R — газовая постоянная. Рассчитанная величина ΔH составила ~ 4 кДж/моль.

Наряду с этим было обнаружено образование доменной структуры при воздействии на растворы производных целлюлозы магнитного поля. На рисунках 5.7 и 5.8 представлены микрофотографии растворов ГПЦ-1 и ГПЦ-2 в ДМАА до и после воздействия магнитного поля.

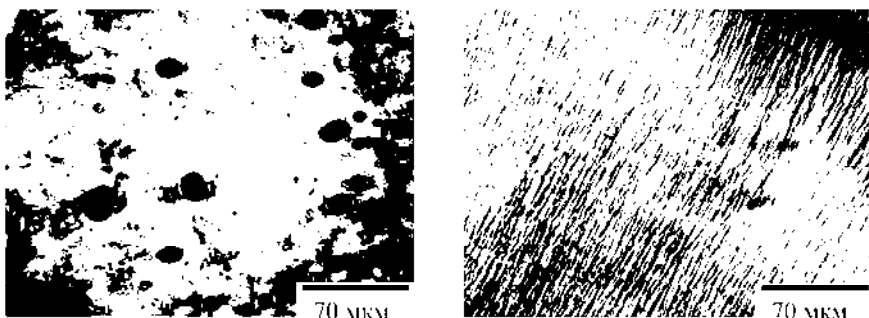


Рис. 5.7

Микрофотография раствора ГПЦ-1 в ДМАА ($\omega_2 = 0.52$) до воздействия (а) и после воздействия магнитного поля с напряженностью 9 кЭ. Скращенные поляриды. Съемка на пропускание. $T = 298$ К

Из микрофотографий видно, что чем меньше молекулярная масса полимера, тем доменная структура более отчетливая. Следовательно, меньшие по размеру молекулы ГПЦ-1 ориентируются в магнитном поле лучше, чем большие молекулы ГПЦ-3, что согласуется с литературными данными [4, 5].

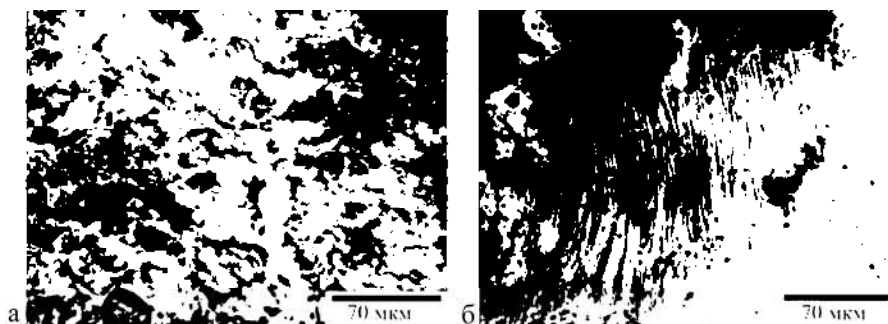


Рис 5.8

Микрофотография раствора ГПЦ-3 в ДМАА ($\omega_2 = 0.48$) до воздействия (а) и после воздействия (б) магнитного поля с напряженностью 9 кЭ. Поляроиды скрещены. Съемка на пропускание. $T=298$ К

Пограничные кривые систем «эфир целлюлозы — растворители» в магнитном поле представлены на рисунках 5.9–5.12 (I — область изотропных растворов, II — область анизотропных растворов).

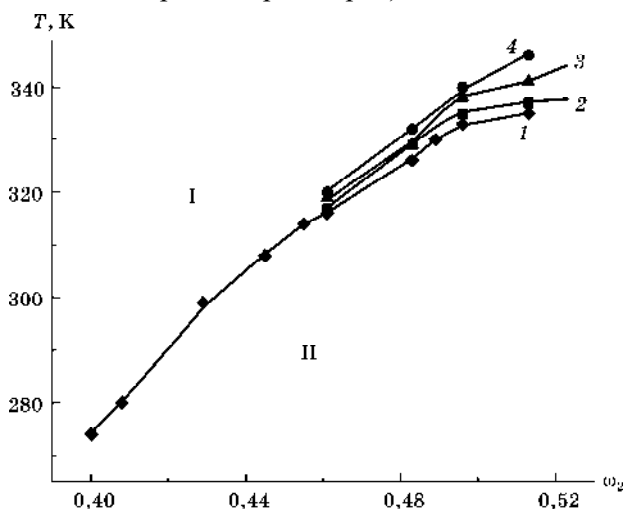


Рис. 5.9

Пограничные кривые системы «ГПЦ-3 — ДМАА». $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4)

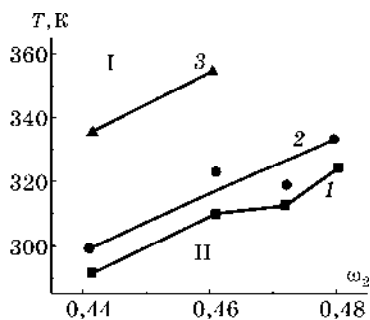


Рис. 5.10

Пограничные кривые системы «ГПЦ-1 — этанол». $H=0$ (1), 3 (2) и 5 кЭ (3)

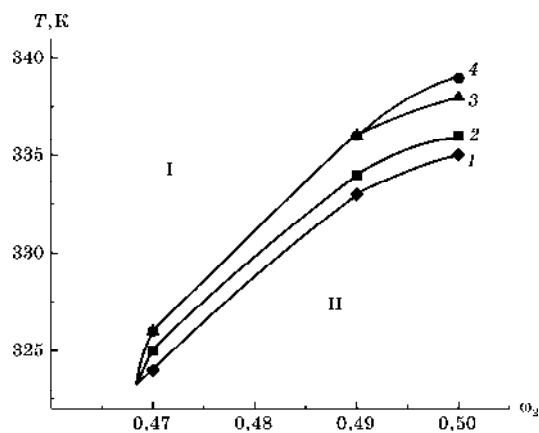


Рис. 5.11

Пограничные кривые системы «ЦЭЦ — ДМФА». $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4)

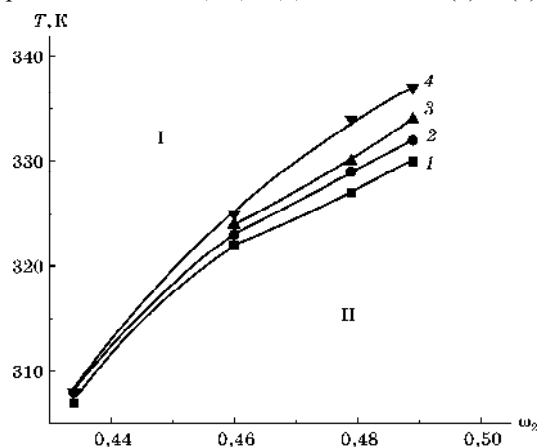


Рис. 5.12

Пограничные кривые системы «ЦЭЦ — ДМАА». $H = 0$ (1), 3 (2), 5 (3), 9 кЭ (4)

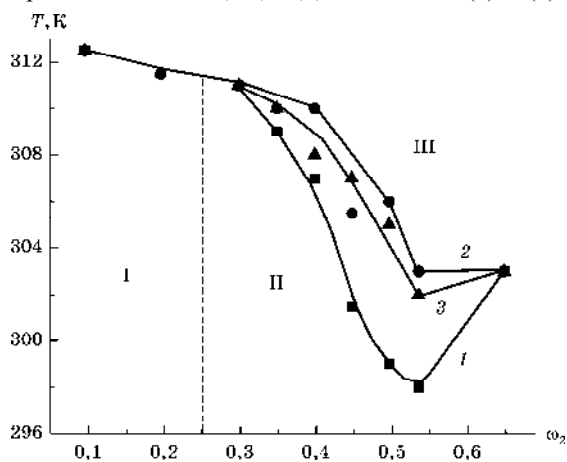


Рис. 5.13

Пограничные кривые системы «ГПЦ-1 — вода». $H = 0$ (1), 5 (2) и 9 кЭ (3)

Из приведенных рисунков видно, что магнитное поле вызывает смещение пограничных кривых в область более высоких температур. Это приводит к расширению анизотропной (II) и сужению изотропной (I) областей, а в случае системы «ГПЦ-1 — вода» — к сужению области аморфного расслаивания. Обнаруженные эффекты могут быть связаны с изменением ориентации макромолекул в магнитном поле [1].

Смещение пограничных кривых изученных систем зависит от напряженности магнитного поля и от концентрации полимера, что детально рассмотрено ниже.

5.3. Влияние напряженности магнитного поля

На рисунках 5.14–5.19 приведены графики зависимости ΔT от величины напряженности магнитного поля (H) для различных систем «эфир — растворитель», где ΔT — разность между температурой фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствие.

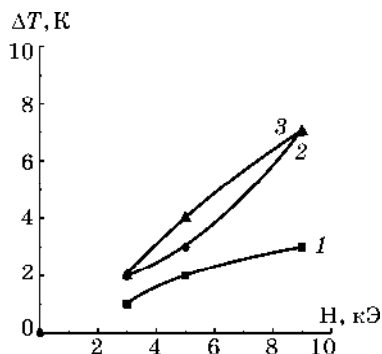


Рис. 5.14

Зависимость ΔT от H для системы «ЦЭЦ — ДМАА»: $\omega_2 = 0.46$ (1), 0.48 (2) и 0.49 (3)

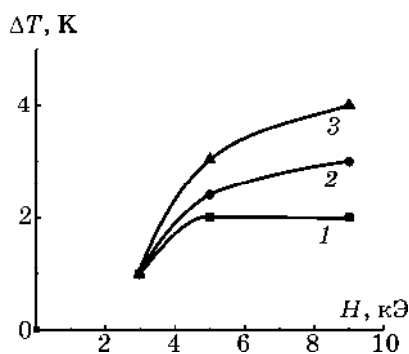


Рис. 5.15

Зависимость ΔT от H для системы «ЦЭЦ — ДМФА»: $\omega_{2+} = 0.47$ (1), 0.49 (2) и 0.50 (3)

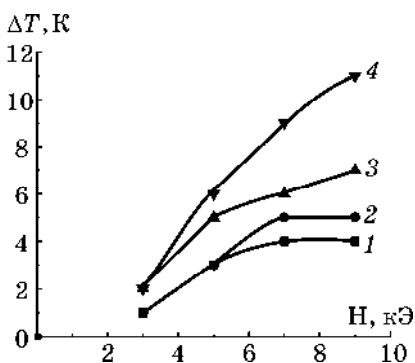


Рис. 5.16

Зависимость ΔT — H системы «ГПЦ-3 — ДМАА»: $\omega_2 = 0.46$ (1), 0.48 (2), 0.50 (3) и 0.51 (4)

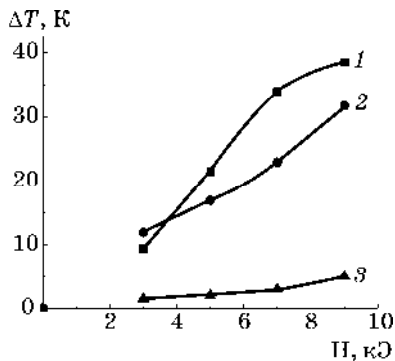


Рис. 5.17

Зависимость ΔT от H для системы «ГПЦ-1 — ДМАА»: $\omega_2 = 0.49$ (1), 0.52 (2) и 0.55 (3)

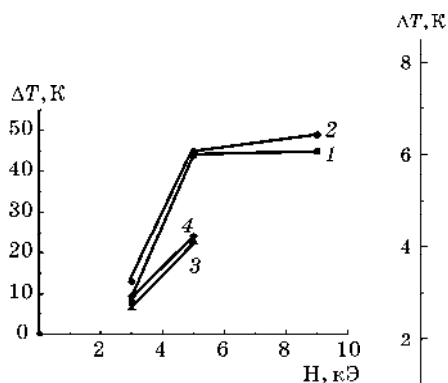


Рис. 5.18

Зависимость ΔT от H системы «ГПЦ-1 — этанол»: $\omega_2 = 0.44$ (1), 0.46 (2), 0.47 (3) и 0.48 (4)

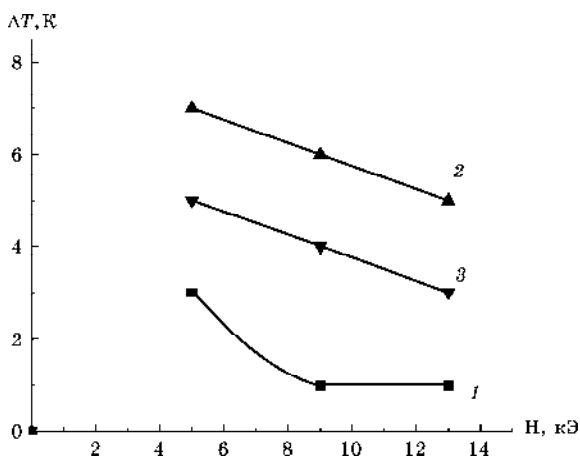


Рис. 5.19

Зависимость ΔT от H для системы «ГПЦ 1 — вода»: $\omega_2 = 0.40$ (1), 0.50 (2) и 0.54 (3)

Для всех приведенных систем (кроме системы «ГПЦ-1 — вода») наблюдается одна и та же закономерность: чем больше напряженность магнитного поля, тем в большей степени изменяется ориентация макромолекул, тем выше температура ЖК фазового перехода. Для системы «ГПЦ-1 — вода» наблюдается обратная картина: чем выше H , тем меньше ΔT . Вероятно, это обусловлено спецификой растворителя и другим типом фазового перехода при нагревании.

5.4. Влияние концентрации полимера

На рисунках 5.20–5.25 приведены зависимости ΔT от концентрации полимера ω_2 для различных систем.

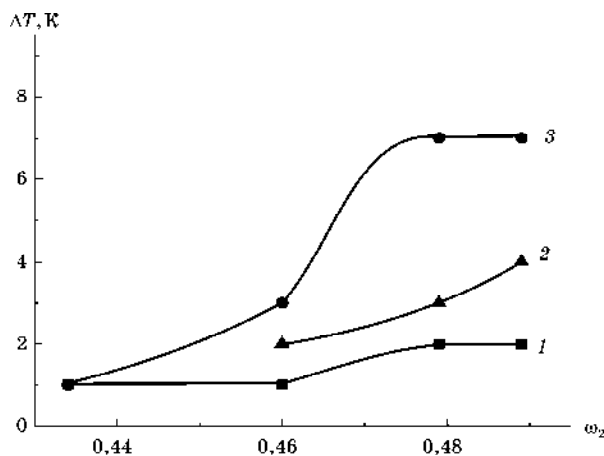


Рис. 5.20

Зависимость ΔT от концентрации для системы «ЦЭЦ — ДМАА». $H = 3$ (1), 5 (2) и 9 кЭ (3)

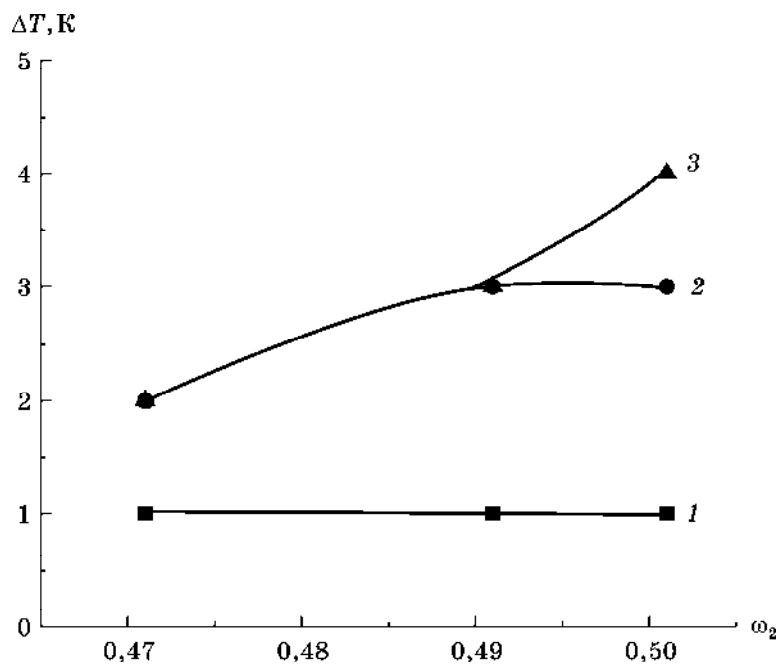


Рис. 5.21

Зависимость ΔT от концентрации для системы «ЦЭЦ — ДМФА». $H = 3$ (1), 5 (2) и 9 кЭ (3)

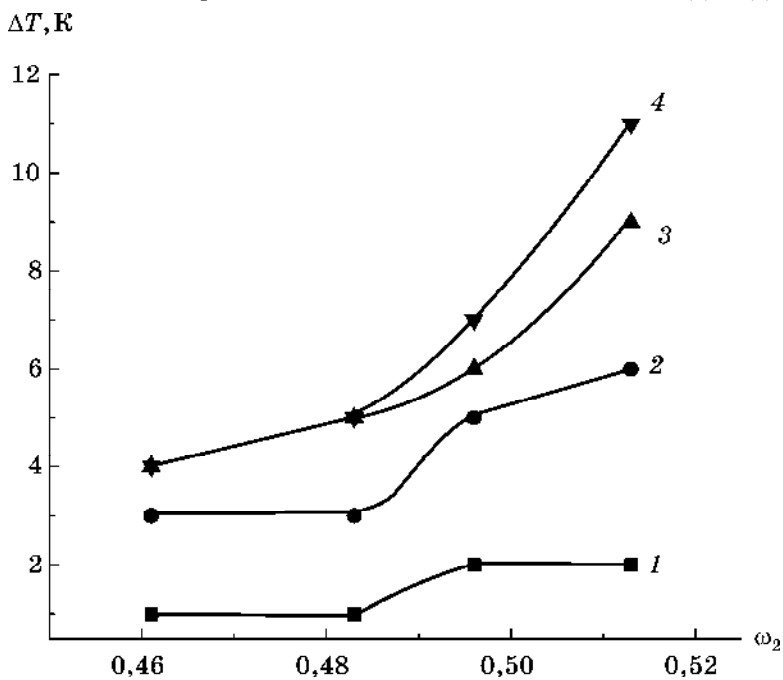


Рис. 5.22

Зависимость ΔT от концентрации для системы «ГПЦ-3 — ДМАА». $H = 3$ (1), 5 (2), 7 (3) и 9 кЭ (4)

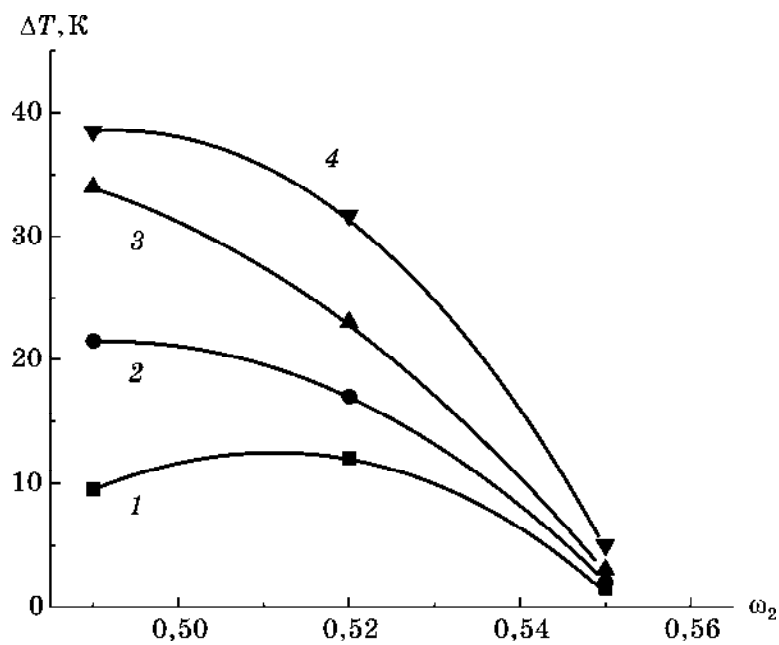


Рис. 5.23

Зависимость ΔT от концентрации для системы «ГПЦ-1 — ДМАА».
 $H = 3$ (1), 5 (2), 7 (3) и 9 кЭ (4)

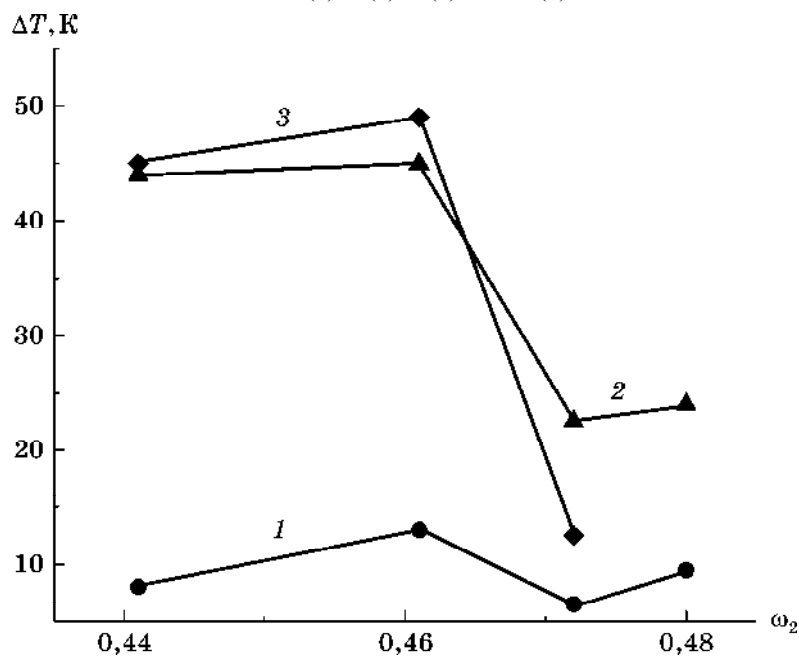


Рис. 5.24

Зависимость ΔT от концентрации для системы «ГПЦ-1 — этанол».
 $H = 3$ (1), 5 (2) и 9 кЭ (3)

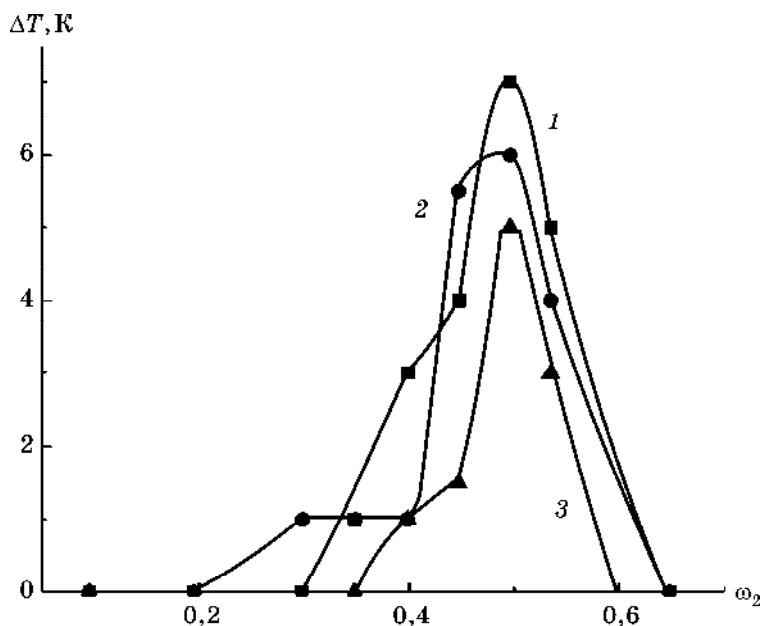


Рис. 5.25

Зависимость ΔT от концентрации для системы «ГПЦ-1 — вода». $H = 5$ (1), 9 (2) и 13 кЭ (3)

При анализе влияния концентрации растворов на изменение температуры фазового перехода, вызванное магнитным полем, следует учитывать два фактора: 1 — рост концентрации приводит к увеличению числа макромолекул, способных к ориентации в магнитном поле, что должно приводить к увеличению температуры фазового ЖК перехода; 2 — увеличение концентрации полимера в растворе вызывает увеличение межцепного взаимодействия, что препятствует протеканию ориентационных процессов и ослабляет влияние магнитного поля. В целом зависимость ΔT от концентрации описывается, по-видимому, кривой с максимумом, как для системы «ГПЦ-1 — вода».

Следует отметить, что для растворов образца ГПЦ-1 с меньшей молекулярной массы величина ΔT существенно больше (рис. 5.22, 5.23). Это свидетельствует о большей ориентации в магнитном поле молекул меньших размеров, что согласуется с литературными данными [4, 5].

5.5. Энергия магнитного поля, запасаемая растворами, и температуры фазовых переходов

В растворах производных целлюлозы образуются жидкие кристаллы холестерического типа [1]. Под действием магнитного поля происходит переход холестерического жидкого кристалла в вынужденный нематический [1]. При этом переход имеет пороговый характер с критической напряженностью магнитного поля $H_{\text{крит}} \sim 10^3$ кЭ. Для расчета энергии E , запасаемой единицей объема раствора в магнитном поле, были определены величины магнитной восприимчивости χ ряда систем. Результаты приведены в таблице 5.2.

Магнитные восприимчивости систем

Система	$-\chi \cdot 10^7$
ГПЦ-1	18.1
ГПЦ-1 — ДМАА ($\omega_2 = 0.5$)	6.9
ГПЦ-1 — вода ($\omega_2 = 0.5$)	3.4
ГПЦ-1 — CH_3COOH ($\omega_2 = 0.3$)	71.3
ЦЭЦ	5.3
ЦЭЦ — ДМАА ($\omega_2 = 0.5$)	6.7
ПБГ	78.8
ПБГ — ДМФА ($\omega_2 = 0.4$)	2.3

Все определенные значения χ отрицательны. Следовательно, изученные системы проявляют диамагнитные свойства, что согласуется с их химическим строением [26].

Величину E рассчитывали по уравнению

$$E = -\chi H^2,$$

где H — напряженность магнитного поля.

Было обнаружено, что зависимости ΔT от $\ln E$ для систем: «ГПЦ-1 — ДМАА», «ГПЦ-3 — ДМАА», «ЦЭЦ — ДМАА», «ПБГ — ДМФА» описываются прямыми линиями (рис. 5.26, 5.27).

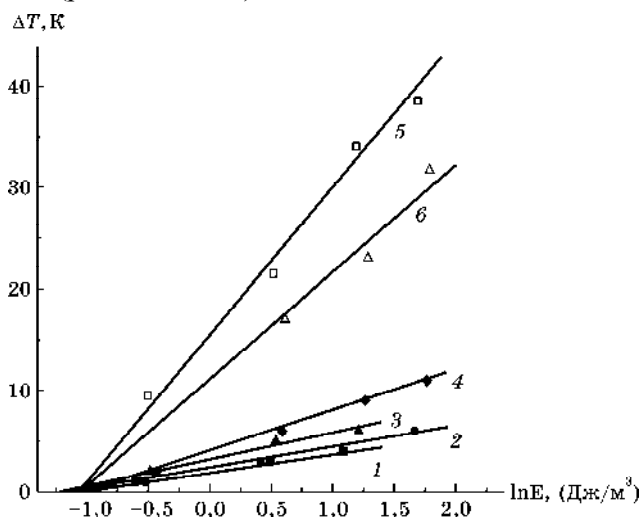


Рис. 5.26

Зависимость ΔT от $\ln E$ для систем «ГПЦ 3 — ДМАА»: $\omega_2 = 0.46$ (1), 0.48 (2), 0.50 (3) и 0.51 (4); «ГПЦ 1 — ДМАА»: $\omega_2 = 0.49$ (5) и 0.52 (6)

Аналогичная зависимость обнаружена для системы «ПБГ — ДМФА».

Из рисунка 5.26 отчетливо следует, что чем меньше размер молекул ГПЦ, тем сильнее они ориентируются в магнитном поле, и ΔT больше. Из рисунков 5.26 и 5.27 следует также, что прямые зависимости ΔT от $\ln E$ пересекают ось абсцисс практически в одной точке, т. е. изменение температуры образования ЖК фазы в растворах начинается с некоторого значения энергии E_0 . Следо-

вательно, влияние магнитного поля на фазовые ЖК переходы в растворах эфиров целлюлозы имеет пороговый характер, т. е. проявляется при напряженности магнитного поля выше критического значения $H_{\text{крит}}$.

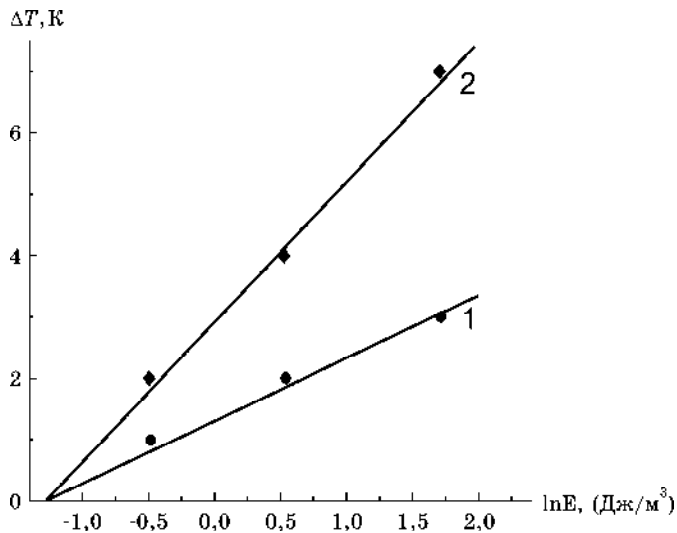


Рис. 5.27

Зависимость ΔT от $\ln E$ для системы «ЦЭЦ — ДМАА»: $\omega_2 = 0.46$ (1) и 0.49 (2)

Рассчитанные значения $H_{\text{крит}}$, приведенные в таблице 5.3, согласуются с литературными данными [1] о величине $H_{\text{крит}}$ магнитного поля, необходимой для изменения типа жидкого кристалла с холестерического на нематический.

Таблица 5.3

Результаты определения E_0 и $H_{\text{крит}}$ для систем «ГПЦ — ДМАА», «ЦЭЦ — ДМАА» и «ПБГ — ДМФА»

Система	E_0 , Дж/м ³	$H_{\text{крит}}$, кЭ
ГПЦ — ДМАА	0.34	2.2
ЦЭЦ — ДМАА	0.28	2.0
ПБГ — ДМФА	0.12	2.3

Для описания полученных экспериментальных данных можно предложить следующие уравнения:

$$\Delta T = \alpha \ln \left(\frac{E}{E_0} \right),$$

$$T_{\text{ф}}(H > H_{\text{крит}}) = T_{\text{ф}}(H=0) + \beta \ln \left(\frac{H}{H_{\text{крит}}} \right),$$

где $T_{\text{ф}}(H > H_{\text{крит}})$ — температура фазового ЖК перехода в магнитном поле с напряженностью больше критической, $T_{\text{ф}}(H=0)$ — температура фазового ЖК перехода в отсутствие магнитного поля, $\beta = f(\omega_2, M)$ — коэффициент, зависящий от природы и концентрации полимера в растворе. Таким образом, при наложении магнитного поля в изученных системах изменяется тип жидкого кристалла с холестерического на нематический, что и приводит к изменению фазовых диаграмм.

**ЧАСТЬ IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ
ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ,
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ
И Θ -ТЕМПЕРАТУР**

В настоящее время можно выделить следующие методы исследования фазового равновесия полимерных систем.

1. Методы, основанные на измерении оптических характеристик: точек помутнения, светорассеяния под большими углами, критической опалесценции, импульсного индуцированного рассеяния света, измерения оптической плотности и мутности, турбидиметрический, рефрактометрический, интерференционный микрометод и метод поляризационной микроскопии.

2. Спектроскопические методы: ИКС, ЯМР, парамагнитного зонда, спиновой метки, диэлектрический.

3. Теплофизические методы: дилатометрия, ДТА, ДСК.

4. Методы, фиксирующие массоперенос компонентов: определение вязкости, коэффициентов взаимодиффузии, обращенная газовая хроматография, ультрацентрифугирование, определение составов и объемов сосуществующих фаз.

5. Термодинамические методы: определение вторых вириальных коэффициентов, степени набухания, межфазной поверхностной энергии, упругости пара растворителя, параметров растворимости, динамической осмометрии.

6. Метод температурной дифрактометрии.

7. Метод рассеяния медленных нейтронов.

Указанные выше методы применяются в разной степени. Так, анализ литературы по исследованию фазового равновесия полимерных систем за последние 15 лет позволил составить в первом приближении следующую таблицу.

Видно, что наиболее распространенным методом исследования фазового равновесия является метод Алексева, что обусловлено простотой и доступностью метода.

Частота использования методов изучения фазового равновесия

Метод	Частота применения, %
Определения коэффициента диффузии	2,5
Критической опалесценции	4,9
Определения объемов и составов сосуществующих	6,7
Дифференциальной рефрактометрии	0,7
Дилатометрический	0,2
Вискозиметрический	4,2
ДТА и ДСК	2,1
Парамагнитного зонда	1,4
Пульсирующего индуцированного критического рассеяния света	1,5
Пульсирующего ЯМР	0,7
Обращенной газовой хроматографии	1,0
Интерференционный	0,8
Точек помутнения (метод Алексева)	73,3

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗМЕРЕНИИ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

1.1. Метод точек помутнения

Метод точек помутнения, предложенный Алексеевым в 1877 г. [1], заключается в определении температур начального помутнения растворов (плёнок), которые принимают за температуры фазового разделения (T_{ϕ}). Более 80% всех определенных к настоящему времени диаграмм состояния полимерных систем получено этим методом.

Для исследования фазового разделения в ампулы из молибденового или пирексного стекла внутренним диаметром 6–10 мм помещают навески полимера и растворителя. Смеси охлаждают до их замерзания, удаляют воздух до остаточного давления 1–5 мм рт. ст. Ампулы запаивают и выдерживают при требуемой температуре до полной гомогенизации системы. При изучении растворимости компонентов в области температур от 200 до 500 К ампулы помещают в жидкостной термостат, а в области более низких температур — в трехстенный прозрачный сосуд Дьюара, охлаждаемый жидким азотом. Для определения T_{ϕ} в области температур выше 500 К ампулы с растворами помещают в металлический блок с электрообогревом.

Вначале определяют для одного-двух растворов с концентрацией 3–7% полимера при быстром (1–5 К/мин) охлаждении (нагревании) приближенные значения T_{ϕ} . Затем все растворы охлаждают (нагревают), начиная примерно за 15–20 К до T_{ϕ} , определенных приближенно, со скоростью 1–3 К/ч. За температуру расслаивания принимают температуру появления устойчивого помутнения, фиксируемого визуально. При отсутствии перепада температур по высоте ампулы наблюдается одновременное помутнение всего объема раствора. Иногда изменение температуры растворов проводят с разными скоростями (v) и экстраполяцией величин T_{ϕ} , определенных при разных v , к $v \rightarrow 0$ получают равновесные значения температур фазового разделения. Как показывает эксперимент, пограничные кривые для систем с жидкостным расслаиванием, определенные при изменении температуры 1–3 К/ч, являются равновесными. **Помутнение обязательно должно быть обратимым.** Расхождение в величинах T_{ϕ} , определенных при нагревании и при охлаждении, не должно превышать 0.2 К. Для каждого раствора находят среднюю T_{ϕ} и строят фазовую диаграмму системы в координатах температура — состав. Экстремум пограничной кривой соответствует критической температуре растворения и критической концентрации системы.

Определенные таким образом пограничные кривые являются бинодалями только для строго бинарных систем, что соблюдается, если для полимера M_w/M_n и M_z/M_w меньше 1.05 (M_z , M_w , M_n — z -средняя, среднемассовая и среднечисловая M). Для полимеров с более широким ММР КТР не совпадает с температурой экстремума ($T_{\text{ЭКСТР}}$) пограничной кривой и находится на правой ее ветви в точке, в которой может наблюдаться перегиб кривой. При этом КТР незначи-

тельно (на 1–3 К) отличается от $T_{\text{ЭКСТ}}$, но критическая концентрация может быть существенно больше концентрации экстремума пограничной кривой [2–5].

Для расчета θ -температуры определяют диаграммы состояния ряда фракций полимера в растворителе, находят КТР и строят графики зависимости $1/\text{КТР} - M^{-0.5}$ (рис. 1.1).

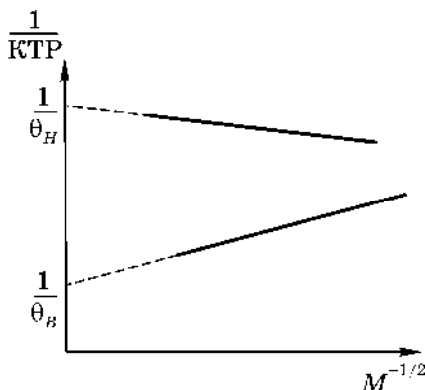


Рис. 1.1

Графическое определение θ -температуры системы «полимер — растворитель»

Эта зависимость описывается уравнением [6]

$$1/\text{КТР} = 1/\theta + (1/2x + 1/x^{1/2})/\psi_1\theta,$$

где ψ_1 — энтропийный параметр (для систем с ВКТР $\psi_1 > 0$, для систем с НКТР $\psi_1 < 0$), $x = V_2/V_1$, где V_2 , V_1 — молярные объемы полимера и растворителя соответственно. Экстраполяцией полученной зависимости к $M^{-0.5} = 0$, что отвечает $M \rightarrow \infty$ и $x \rightarrow \infty$, находят величины $1/\theta$ и θ .

Если экстремум пограничной кривой размыт, то для точного определения критической концентрации можно использовать правило прямолинейного диаметра. Для этого на диаграмме состояния проводят ряд нод, параллельных оси составов, соединяют середины этих отрезков и полученную линию экстраполируют в область экстремума кривой. Концентрация, отвечающая точке пересечения этой линии с пограничной кривой, является критической.

Метод точек помутнения позволяет получать пограничные кривые систем «полимер — растворитель» в диапазоне концентраций $0 < c < 20\%$. Исследование более концентрированных растворов осложняется процессами гелеобразования. В этом случае ампулы с образовавшимися в них гелями поворачивают так, чтобы гели находились в верхней части ампул, и медленно (~ 1 К/ч) нагревают. Отмечают температуру начала плавления гелей, которые приблизительно можно принять за $T_{\text{ф}}$.

Метод Алексеева позволяет исследовать фазовое равновесие во всем диапазоне составов систем «полимер — пластификатор» и «полимер — полимер». В этом случае определяют температуры помутнения полимерных пленок, приготовленных сливанием растворов компонентов в общем растворителе с последующим удалением последнего. Растворитель должен одинаково хорошо взаимодействовать с обоими компонентами. Пленки толщиной ~ 100 мкм помещают

в воздушный термостат и отмечают температуры появления мутности, которые принимают за $T_{\text{ф}}$.

Помутнение обязательно должно быть обратимым. Необходимо убедиться в отсутствии влияния природы общего растворителя на взаимодействие компонентов. Для этого: а) пленки одного и того же состава готовят с использованием нескольких растворителей и определяют их $T_{\text{ф}}$; б) определяют $T_{\text{ф}}$ пленок, приготовленных через общий растворитель, и пленок, приготовленных непосредственно смешением компонентов. Совпадение $T_{\text{ф}}$ свидетельствует об отсутствии влияния растворителя на совместимость.

Для исследования методом точек помутнения фазового равновесия в широком диапазоне температур тройных систем «полимер — растворитель — осадитель» и «полимер — полимер — растворитель» необходимо приготовить большое количество (~ 100) ампул с растворами разных составов и определить их $T_{\text{ф}}$. Затем для выбранных температур в треугольных координатах отделяют область гомогенных систем от гетерогенных. Метод Алексеева позволяет определять только бинодали систем, но не спинодали. Неверно отождествлять со спинодалями пограничные кривые, полученные при быстром охлаждении растворов, как это делается в некоторых работах [7, 8].

Методом точек помутнения непосредственно нельзя определить кривую ликвидуса полимерной системы, характеризующую кристаллическое разделение фаз. Определенные даже при малых скоростях охлаждения (~ 1 К/ч) пограничные кривые являются неравновесными, т. е. кривыми подликвидуса (рис. 1.2). Растворы при температурах выше определенных таким образом $T_{\text{ф}}$ (вблизи их) со временем мутнеют и превращаются в гель. Более равновесную кривую, отвечающую бесконечно малой скорости охлаждения, можно получить расчетным путем [9, 10].

Поскольку кристаллизация из раствора является процессом, обратным растворению кристаллического полимера ($T_{\text{кр}}^0 = T_{\text{р}}$), то можно воспользоваться соотношением [11, 12]:

$$\tau = K \Delta T^{-n}.$$

Отсюда

$$\Delta T = T_{\text{р}} - T_{\text{кр}} = T_{\text{кр}}^0 - T_{\text{кр}} = (K / \tau)^{1/n} = a \tau^{-1/n}, \quad a = K^{1/n},$$

где τ — индукционный период образования зародышей; ΔT — разность между равновесной температурой растворения $T_{\text{р}}$, равной $T_{\text{кр}}^0$ и $T_{\text{кр}}$ при данной скорости охлаждения раствора v ; K и n — постоянные величины.

Предположив, что индукционный период кристаллизации обратно пропорционален скорости достижения температуры кристаллизации ($\tau \sim v^{-n}$), получаем: $\Delta T = a v^m$ ($m = 1/n$). Следовательно, $T_{\text{кр}}^0 = T_{\text{кр}} + a v^m$, где a , m — постоянные для данной системы параметры. Для определения $T_{\text{кр}}$ составляют три таких уравнения для разных v (например, 100, 10, 1 К/ч), из которых определяют a и m

и рассчитывают $T_{кр}^0$. Концентрационная зависимость рассчитанных $T_{кр}^0$ будет более равновесной кривой, приближающейся к кривой ликвидуса (см. рис. 1.2).

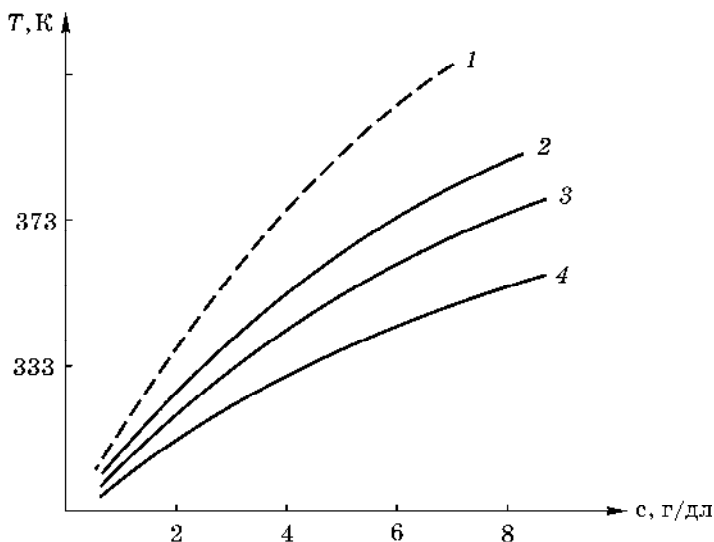


Рис. 1.2

Кривые точек помутнения для системы «полипропилен ($M_n = 1.2 \cdot 10^5$) — хлорбензол», полученные со скоростями охлаждения:

1 — $v \rightarrow 0$; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 120 К/час [9].

Недостатки метода точек помутнения: 1) используется в ограниченном диапазоне составов: для систем «полимер ($c M > 10^5$) — растворитель» — до 15–20%; 2) неприменим для систем, разница показателей преломления компонентов которых мала ($< 10^{-3}$).

1.2. Метод светорассеяния под большими углами

Исследование аморфного и кристаллического разделения фаз. Определяют температурную зависимость светорассеяния R растворов, представляющую собой кривую с резким максимумом. Обеспыливание растворов в этом случае не требуется. Температура максимума светорассеяния отвечает T_f (рис. 1.3) [13, 14]. Возрастание светорассеяния при приближении к T_f обусловлено ростом флуктуаций концентраций, которые максимальны при T_f . Уменьшение светорассеяния после прохождения T_f обусловлено разделением системы на две фазы и образованием двух прозрачных слоев. Если разделение на фазы затруднено студнеобразованием, то резкого уменьшения светорассеяния не наблюдается. Вблизи T_f скорость изменения температуры раствора должна быть незначительной (1–5 К/час). Для исследования морфологии выделяющихся полимерных образований при кристаллическом разделении фаз используют рассеяние поляризованного света [15].

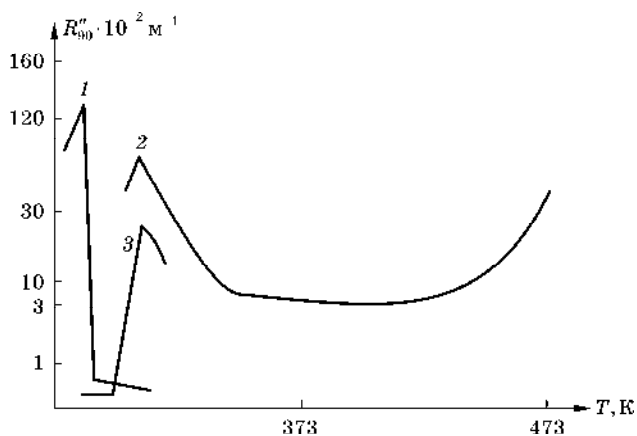


Рис. 1.3

Температурная зависимость светорассеяния растворов: «полиоксипропидендиол (ПОПД с $M_n = 1000$) — гексан» (1), «полистирол (ПС с $M_w = 3.3 \cdot 10^6$) — циклогексан» (2) и «ПОПД — вода» (3); $c = 13.9$ (1); 2.05 (2) и 20 г/дл (3) [14]

Определение спинодали. Для температур спинодали величина $(1/R_{\theta \rightarrow 0})$ стремится к нулю, что отвечает равенству нулю второй производной энергии смешения Гиббса по составу $(\partial^2 \Delta G / \partial x_2^2)_{P,T} = 0$ ($R_{\theta \rightarrow 0}$ — избыточное рассеяние света при угле рассеяния $\theta \rightarrow 0$). Измеряют угловую зависимость светорассеяния R_{θ} обеспыленных растворов в области температур, удаленных на 1–15 К от T_f и рассчитывают избыточное светорассеяние $R''_{\theta} = R_{\theta} - R'_{\theta}$, где R'_{θ} — светорассеяние растворителя. Для исследования светорассеяния разбавленные (1–2%) растворы полимера обеспыливают фильтрованием через стеклянный фильтр № 4 или № 5 в ампулы из молибденового стекла внутренним диаметром 10–15 мм. Более концентрированные растворы готовят упариванием разбавленных.

Поскольку вблизи T_f R''_{θ} велико, то необходимо вводить поправку на многократное рассеяние света [17]. Для этого определяют интенсивность падающего I_0 и прошедшего $I_{пр}$ света и в тех случаях, когда $I_{пр}/I_0 < 1$, интенсивность рассеянного света рассчитывают с учетом многократного рассеяния по уравнению:

$$R_{\theta} = R_{\theta \text{набл}} (I_{пр}/I_0)^{1/2} e^{dI},$$

где $R_{\theta \text{набл}}$ — наблюдаемая интенсивность светорассеяния; τ — мутность раствора, равная $(16/3)\pi R_{90 \text{набл}}$; d — диаметр кюветы.

Интенсивность прошедшего через раствор света определяют, помещая перед измерительным фотоумножителем фильтр с малым (1–2%) коэффициентом пропускания. За интенсивность падающего света можно принять интенсивность света, прошедшего через ампулу, заполненную толуолом. Рассчитанные с учетом поправок на многократное рассеяние угловой коэффициент и показатель преломления растворителя [18] значения R''_{θ} используют для построения графиков $1/R''_{\theta} - \sin^2(\theta/2)$ (рис. 1.4), которые вблизи T_f имеют прямолинейный характер.

Экстраполяцией находят значения $1/R''_{\theta \rightarrow 0}$ и строят графики зависимости $1/R''_{\theta \rightarrow 0} - T$ (рис. 1.5), которые представляют собой прямые линии. Экстраполируя их к нулевому значению $1/R''_{\theta \rightarrow 0}$, находят температуры спинодали [16, 20, 21].

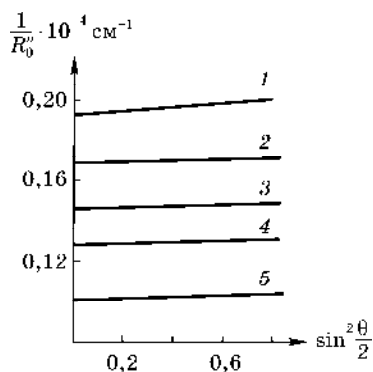


Рис. 1.4

Угловая зависимость $1/R''_{\theta}$ для раствора ПС ($M_w = 3.3 \cdot 10^6$) в циклогексане критического состава ($c = 4,27$ г/дл) вблизи НКТР [19]; $T = 475$ (1); 476.9 (2); 477.9 (3); 479.5 (4); 481.1 К (5)

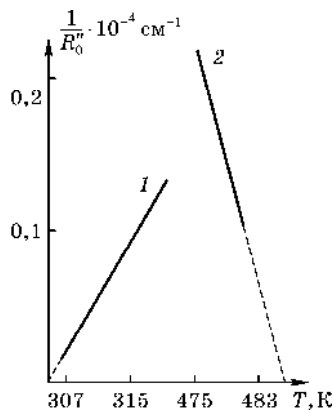


Рис. 1.5

Зависимость $1/R''_{\theta}$ для растворов ПС ($M_w = 3.3 \cdot 10^6$) в циклогексане $c = 4,27$ г/дл (1) и 4.27 г/дл (2) вблизи НКТР (1) и ВКТР (2) [19]

Аналогичная методика используется для определения спинодалей систем «полимер I — полимер II — растворитель». Только в этом случае в качестве изменяемого параметра вместо температуры используют объемную долю полимера I при неизменной концентрации полимера II [22].

1.3. Метод критической опалесценции

Метод критической опалесценции применяется для определения критической точки, в которой наблюдается максимальное значение асимметрии светорассеяния раствора $z = R''_{45} / R''_{135}$, так называемая критическая опалесценция.

Теория явления дана Дебаем [23]. Определяют интенсивность светорассеяния обеспыленных растворов в диапазоне концентрации 1–8% под углами, равными 45 и 135°, находят избыточные значения R_θ'' и рассчитывают асимметрию. Измерения проводят при температурах, на несколько градусов отличающихся от T_ϕ , определенных заранее. Концентрацию, отвечающую максимальному значению z , принимают за критическую.

При нахождении критической температуры определяют для раствора критического состава при разных температурах угловую зависимость светорассеяния, которая описывается соотношением $1/R_\theta'' = A + B\sin^2(\theta/2)$. Из графиков зависимости $1/R_\theta'' - \sin^2(\theta/2)$, имеющих прямолинейный характер, рассчитывают A и B , строят график зависимости $A/B - T$ и экстраполируют полученную прямую к $A/B = 0$ (рис. 1.6). Температура, отвечающая нулевому значению A/B , является критической.

1.4. Метод импульсивного индукционного светорассеяния

Метод импульсивного индукционного светорассеяния предложен Гордоном с сотр. [24, 25] и используется для быстрого и точного определения положения спинодали. Теоретическая основа метода та же, что и в [16]. Отличие в методике. В тонкостенную капиллярную ячейку диаметром 1 мм помещают несколько микролитров раствора, подвергающегося быстрому термическому пульсирующему воздействию. За 1 с устанавливается требуемая температура. Вдоль оси ячейки проходит лазерный луч. Рассеянный раствором свет фиксируется под углами 90° и 30°. Измерения проводят при разных температурах с шагом в 0.02 К. В течение первых 0.3 с после установления требуемой температуры регистрируют рассеяние света R' , обусловленное флуктуациями плотности. Через 10 с и больше измеряемая интенсивность R определяется флуктуациями концентрации. Строя график зависимости $(R - R')^{-1}$ от температуры, экстраполяцией определяют температуру, отвечающую $(R - R')^{-1} = 0$. Эта температура является температурой спинодали.

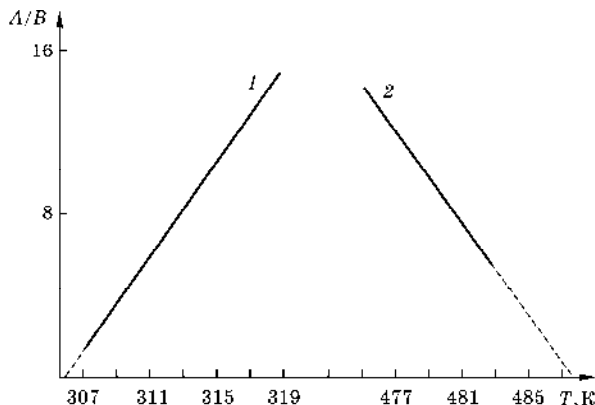


Рис. 1.6

Температурные зависимости параметра A/B для растворов ПС ($M_w = 3.3 \cdot 10^6$) в циклогексане критического состава вблизи ВКТР = 306.2 К (1) и НКТП = 488 К (2) [19]

1.5. Измерение оптической плотности и мутности систем

Сильное рассеяние света, наблюдающееся при фазовом переходе, вызывает ослабление проходящего через раствор света. Это проявляется в резком возрастании оптической плотности (D) и мутности (τ). Температуры, начиная с которых наблюдается резкое возрастание этих параметров, соответствуют T_{ϕ} . Определение D или τ проводят с помощью фотоэлектроколориметра, снабженного специально смонтированной термостатирующей рубашкой, в которую помещается кювета с раствором. Концентрированные растворы изучают в виде пленок.

В некоторых работах [26, 27] развивается термокинетический подход к определению положения бинодалей и спинодалей. В этом случае растворы полимеров быстро охлаждают до температур ниже T_{ϕ} и измеряют при постоянной температуре возрастание мутности обусловленное фазовым разделением, во времени t . Затем рассчитывают скорость увеличения мутности $v_{\tau} = \Delta\tau/\Delta t$ и строят графики зависимости $v_{\tau} - T$, $v_{\tau}^{-1} - T$. Экстраполируют полученные зависимости к нулевым значениям v_{τ} и v_{τ}^{-1} . Температуры, при которых $v_{\tau} = 0$, принимают за температуры бинодали, а температуры, для которых $v_{\tau}^{-1} = 0$, т. е. $v_{\tau} \rightarrow \infty$, за температуры спинодали. По-видимому, этот метод является менее корректным, чем метод светорассеяния, поскольку из данных по кинетике фазового разделения делается вывод о положении термодинамически равновесных кривых — бинодали и спинодали. Кроме того, графики $v_{\tau} - T$, $v_{\tau}^{-1} - T$ имеют криволинейный характер, поэтому экстраполяция таких кривых к нулевым значениям v_{τ} , v_{τ}^{-1} затруднена.

1.6. Метод турбидиметрического титрования

Метод турбидиметрического титрования предложен Элиасом [28] и основан на титровании осадителем разбавленных растворов полимера до начала фазового разделения. Теоретическое обоснование метода дано в работе [29]. Зависимость объемной доли осадителя в точке помутнения ϕ_{oc} от концентрации полимера c_2 (г/см³) в логарифмических координатах экстраполируют к $\lg c_2 = 0$. Соответствующая величина ϕ_{oc} соответствует θ -составу. Метод используется для определения θ -растворителей и диаграмм состояния систем «полимер — растворитель — осадитель».

Авторы [30] модифицировали процедуру Элиаса, предложив определять θ -температуру бинарных систем «полимер — растворитель» с использованием уравнения

$$1/T_{\phi} = 1/\theta + K \ln \phi_2,$$

где T_{ϕ} — температура фазового разделения раствора с объемной долей полимера ϕ_2 , K — постоянная величина. Это уравнение справедливо только для $\phi_2 < \phi_{2крит}$,

отвечающей максимуму бинадали. Для растворов полимеров с $M > 10^6$ φ_2 должна быть меньше 0.02–0.03.

В работе [31] предложено соотношение $1/T_\Phi = (1/\theta)(1 + K/\psi x^{0.6})$, где x — отношение молярных объемов полимера и растворителя. Уравнение выполняется тоже только для $\varphi_2 < \varphi_{2\text{крит}}$. Следовательно, для определения θ -температуры нужно: определить T_Φ эквиконцентрированных растворов для серии фракций полимера, построить график $1/T_\Phi - 1/x^{0.6}$ и экстраполяцией к $1/x^{0.6} = 0$ найти θ -температуру.

Эксперимент проводят следующим образом. Сначала выполняют грубое титрование. Для этого наливают в колбу раствор полимера и титруют осадителем при перемешивании до еле заметной на глаз мутности. Замечают объем осадителя, затраченный на грубое титрование. Точное титрование выполняют в кювете фотоэлектроколориметра. Для этого раствор наливают в кювету и при перемешивании с помощью магнитной мешалки сравнительно быстро добавляют осадитель в количестве на 1–2 мл меньше, чем было необходимо для грубого титрования. Продолжают титрование, добавляя осадитель более медленно (~ 1 капля в секунду) до помутнения, вызывающего возрастание оптической плотности. Такие измерения проводят для растворов разных составов.

Результаты титрования используют и для построения диаграммы состояния системы в тройных координатах для температуры титрования. Точкам пограничной кривой будут отвечать составы растворов, при которых началось помутнение системы.

Следует отметить, что метод справедлив для полимеров, плотность которых близка к единице.

1.7. Рефрактометрический метод

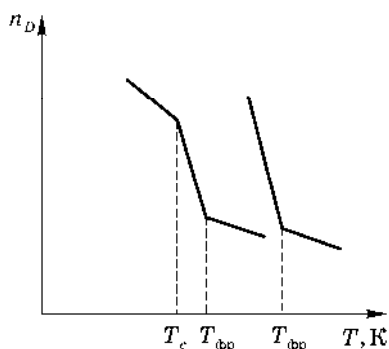


Рис. 1.7

Температурная зависимость показателя преломления (n_D) растворов полимеров, расслаивающихся при охлаждении

Указанные выше методы не применимы к системам, компоненты которых обладают близкими показателями преломления: $n_2 - n_1 = \Delta n < 10^{-3} - 10^{-4}$. В этом случае при фазовом разделении наблюдается незначительное помутнение и, следовательно, малые величины светорассеяния, мутности, оптической плотности. Для таких систем применим рефрактометрический метод, предложенный

Рехаге [32]. Согласно этому методу, определяют температурную зависимость показателей преломления n_D полимерных систем. Поскольку эти зависимости в гомогенных и гетерогенных областях различны, то на графике n_D-T наблюдается точка перелома, температура которой отвечает T_ϕ . Если наряду с фазовым разделением реализуется процесс стеклования, то на графике появляются две точки перелома, отвечающие температурам этих переходов. Одна из них (более высокая) соответствует T_ϕ , другая — T_c [33–36] (рис. 1.7).

Следует строго выдерживать одинаковую скорость охлаждения растворов разных составов. Для исследования раствор полимера помещают между призмами рефрактометра (например, ИРФ-22), температуры которых медленно (~ 5 град/ч) изменяют. Концентрированные растворы исследуют в виде пленок. В этом случае для улучшения контакта пленки с поверхностью призм рефрактометра опыт следует начинать с более высоких температур, при которых пленки находятся в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии.

1.8. Интерференционный микрометод

Интерференционный микрометод заключается в определении кривых распределения показателя преломления в зоне контакта двух компонентов: полимер и растворитель, и используется для определения бинодалей и спинодалей. Метод для этой цели предложен Чалых [37, 38] и основан на явлении многолучевой интерференции от двух поверхностей пластинки. Полимер зажимают между двумя стеклянными пластинками, образующими между собой небольшой клиновой угол $\alpha \leq 2^\circ$. Внутренние поверхности пластин покрыты полупрозрачным слоем металла с высоким коэффициентом отражения. При прохождении через пластинки и полимер параллельного пучка монохроматического света возникает, благодаря разности хода лучей, интерференционная картина, локализованная на поверхности клина и состоящая из чередующихся светлых и темных полос, параллельных ребру клина. Каждая полоса — геометрическое место точек, для которых оптическая плотность клина одинакова. При заданной температуре полимер вступает в контакт с растворителем. В зоне диффузии образуется фазовая граница, разделяющая образующиеся в результате диффузии растворы компонентов друг в друге. В зоне взаимодиффузии возникает градиент показателя преломления, вызывающий искажение интерференционной картины: каждая полоса описывает контур с постоянной оптической плотностью. Распределение концентраций в области растворов полимера в растворителе рассчитывают по уравнению $\phi'_1 = 1 - N_i \Delta\phi_1$, в области растворов растворителя в полимере — по уравнению $\phi_1 = N_i \Delta\phi_1$, где N_i — номер интерференционной полосы, пересекающей линию равной толщины клина, $\Delta\phi_1$ — инкремент концентрации на полосу, равный $\Delta\phi_1 = \lambda/(n_1 - n_2)2l$, n_1, n_2 — показатели преломления растворителя и полимера, l — толщина оптического клина, приближенно равная толщине пленки полимера. В гомогенной области интерференционные полосы претерпевают непрерывное изменение при переходе от одного компонента к другому (рис. 1.8, кривая 3). В гетерогенной области образующаяся фазовая

граница вызывает разрывы интерференционных полос (рис. 1.8, кривые 1, 2). Принимают, что равновесные концентрации продиффундировавшего вещества на фазовой границе соответствуют концентрациям сосуществующих фаз.

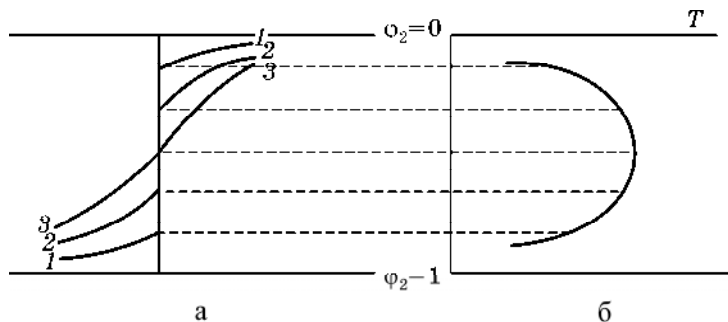


Рис. 1.8

Виды интерференционных полос (а) и пограничная кривая (б) для системы с ВКТР

1.9. Метод поляризационной микроскопии

Метод поляризационной микроскопии основан на фиксации появления двулучепреломления в системе, что позволяет определять температурно-концентрационную границу возникновения кристаллической или жидкокристаллической фазы [39]. Для этого раствор исследуют в скрещенных поляроидах с помощью поляризационного микроскопа. Выделение в растворе кристаллической фазы вызывает появление светлых участков на темном фоне, что фиксируется визуально или с помощью фотоэлектронного умножителя, прикрепленного к окуляру микроскопа. Температуры появления анизотропных образований являются температурами кристаллического или жидкокристаллического разделения фаз. Однако полученные таким образом даже при малых скоростях охлаждения (~ 1 К/ч) пограничные кривые могут быть неравновесными, в особенности для медленно кристаллизующихся полимеров.

ГЛАВА 2. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.1. Метод инфракрасной спектроскопии

Фазовые переходы сопровождаются значительными изменениями в спектре: расщеплением и сдвигом полос поглощения, уменьшением их ширины и изменением интенсивности, появлением новых полос, исчезновением полос. Так, при исследовании температурной зависимости интенсивности полос поглощения функциональных групп, входящих в состав полимера, в гомогенной области наблюдается монотонное изменение оптической плотности полос. При температуре, отвечающей фазовому разделению растворов, на графике наблюдается точка перелома, и в гетерогенной области оптическая плотность полос практически не зависит от температуры.

Такой характер изменения спектров может быть обусловлен ассоциацией макромолекул, предшествующей расслаиванию. Если ассоциация сопровождается образованием межмолекулярных водородных связей, то изучают при разных температурах ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний гидроксильной группы. При приближении к T_f наблюдают возрастание интенсивности полос связанных ОН-групп. Однако это происходит только до T_f , при которой достигается предельное значение ассоциации (рис. 2.1). Следовательно, проводя такое изучение ряда растворов, определяют диаграмму состояния [40]. Метод не пригоден для исследования растворов, в которых растворитель обладает сильным поглощением в той же области волновых чисел, что и функциональные группы полимеров.

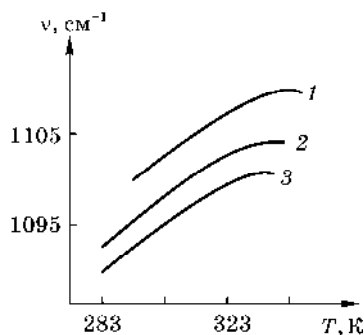


Рис. 2.1

Зависимость положения максимума полосы ν_{OH} для системы полиоксилпропилендиол (ПОПД) ($M_n = 500$) — вода от температуры [40]; содержание ПОПД: 50 (1); 40 (2) и 20 масс. % (3)

2.2. Метод импульсного ЯМР

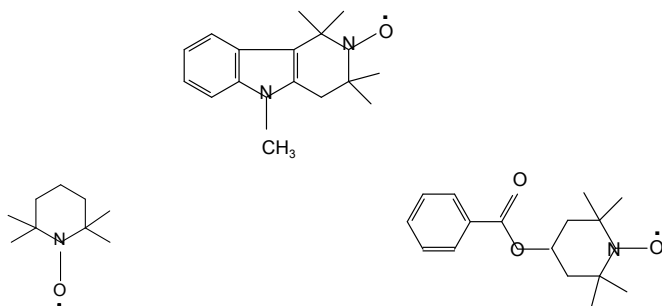
Раствор полимера помещают в постоянное магнитное поле. Коротким ($\sim 5 \times 10^{-6}$ с) радиоимпульсом ориентируют магнитные моменты ядер перпендикулярно внешнему магнитному полю. После прекращения воздействия спины ядер возвращаются к равновесному состоянию, параллельно внешнему полю, обмениваясь энергией с окружающей средой. Это приводит к уменьшению сво-

бодной индукции системы (free induced decay — *FID*). Сигнал *FID* будет уменьшаться до нуля со скоростью, зависящей от подвижности диполей соседних ядер. Действительно, спины ядер подвергаются воздействию как внешнего поля, так и возмущениям локального поля обусловленным наличием магнитных диполей соседних ядер. В твердой фазе эти возмущения суммируются и сигнал *FID* быстро уменьшается до нуля. В лабильной фазе эффективные возмущения поля в среднем будут приближаться к нулю, и сигнал *FID* будет наблюдаться более длительное время. В этом случае $m(t) = m_0 \exp(-t/T_2)$, где m_0 — начальный наведенный магнитный момент; t — время; T_2 — спин-спиновое время релаксации. Процесс уменьшения свободной индукции продолжается от нескольких микросекунд до нескольких миллисекунд. Для растворов полимеров в области фазового разделения наблюдается резкое уменьшение спин-спинового времени релаксации [41]. Следовательно, с помощью метода импульсного ЯМР можно следить за фазовыми превращениями в полимерных системах.

Авторы [42] для характеристики взаимодействия молекул полимера с пластификатором предложили безразмерную величину T_2/T_2° — отношение времен спин-спиновой релаксации пластификатора, введенного в полимер (T_2), и чистого пластификатора (T_2°). При слабом взаимодействии молекул пластификатора с полимером их индивидуальная подвижность сохраняется. При сильном энергетическом взаимодействии их подвижность, а следовательно T_2 , резко падает. Это позволяет по экспериментальной зависимости T_2 – c определять предел взаимной растворимости полимера и пластификатора. При T_ϕ наблюдается резкое возрастание T_2 , приближающейся к T_2° .

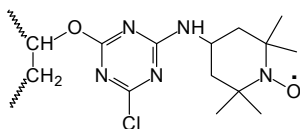
2.3. Метод парамагнитного зонда

Метод парамагнитного зонда позволяет изучать локальное окружение частиц зонда малых размеров, соизмеримых с размерами молекул растворителя [43]. При расслаивании системы локальное окружение зонда резко изменяется. Это приводит к изменению его подвижности, что и позволяет определять T_ϕ . В качестве радикала-зонда применяют азотокисные радикалы, обладающие стабильностью и хорошей растворимостью в различных средах и при разных температурах. Полимер с растворителем, в который введен радикал-зонд, запаивают в ампуле и выдерживают при требуемой температуре до образования раствора. Из спектров ЭПР рассчитывают времена корреляции вращательной диффузии радикала τ_c при разных температурах. В гомогенной области τ_c возрастает с понижением температуры экспоненциально. При фазовом разделении наблюдается отклонение от этой зависимости (уменьшение τ_c). T_ϕ отвечает максимуму кривой τ_c – T . Резкое уменьшение времени корреляции после фазового разделения вызвано тем, что радикал локализуется в фазе, обогащенной растворителем и обладающей меньшей вязкостью, чем исходный раствор. Метод позволяет исследовать фазовое равновесие полимерных систем в широком диапазоне составов.



2.4. Метод спиновой метки

Метод спиновой метки отличается от предыдущего тем, что радикал-метку ковалентно связывают с полимерной цепью. В этом случае радикал отражает движение сегментов боковых группы макромолекул. В качестве метки используют азотокисные радикалы, например:



Изучают вращательную диффузию метки при разных температурах и определяют время корреляции вращательной диффузии. При понижении температуры τ_c возрастает. При T_f τ_c резко уменьшается, что связано с увеличением подвижности макромолекул, попадающих в фазу, обогащенную растворителем. Метод спиновой метки позволяет изучать фазовое равновесие полимерных систем в более широком диапазоне составов и температур, чем метод парамагнитного зонда [44].

2.5. Диэлектрический метод

Диэлектрический метод основан на изменении подвижности сегментов макромолекул, вызванной перераспределением полимера между фазами после расслаивания. Это проявляется в резком изменении температурной зависимости времени релаксации дипольной поляризации τ . Построение концентрационных зависимостей τ при разных температурах позволяет определить составы сосуществующих фаз по точкам перелома и, следовательно, бинадали системы [45]. Метод применим для исследования фазового равновесия растворов полимеров, содержащих полярные группы.

В некоторых работах [36, 46, 47] для определения T_f изучают температурную зависимость диэлектрической проницаемости, которая экстремальна при T_f . Однако величина и острота максимума убывает по мере удаления от критической концентрации. Следовательно, этот метод лучше использовать для определения критической точки, а не всей бинадали.

ГЛАВА 3. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

3.1. Дилатометрический метод

Дилатометрический метод заключается в определении температурной зависимости плотности или удельного объема системы. Эти зависимости в гомогенной и гетерогенной областях различны, следовательно, на экспериментальных прямых $V_{\text{уд}}-T$ наблюдаются точки перелома при $T_{\text{ф}}$ [36]. Более резкие изменения проявляются на графиках зависимости $(\partial V/\partial T)_p$, φ_2-T [48]. При исследовании полимерных систем переломы прямых могут быть обусловлены не только фазовым разделением, но и процессами стеклования, что необходимо учитывать при трактовке результатов.

3.2. Методы ДТА и ДСК

Методы ДТА и ДСК основаны на фиксации тепловых эффектов, наблюдающихся при фазовых переходах. Принцип ДТА заключается в измерении разности температур между исследуемым образцом и эталонным веществом при непрерывном нагревании или охлаждении. В ДСК измеряется тепловая мощность, необходимая для поддержания одинаковой температуры в образце и эталонном веществе сравнения. При переходе от двухфазной системы к однофазной на кривых ДТА и ДСК наблюдаются эндотермические отклонения.

Температуру начала отклонения принимают за $T_{\text{ф}}$. Методы ДТА и ДСК применяют для определения $T_{\text{ф}}$ растворов как аморфных [49–51], так и кристаллических полимеров [52]. В некоторых случаях определение $T_{\text{ф}}$ осложняется тем, что наряду с тепловыми эффектами, обусловленными фазовым разделением, могут фиксироваться тепловые эффекты, связанные с другими переходами в полимерах, например стеклованием.

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ, ФИКСИРУЮЩИЕ МАССОПЕРЕНОС КОМПОНЕНТОВ

4.1. Вискозиметрические методы

Метод, основанный на определении абсолютной вязкости. В области аморфного расслаивания вязкость обладает характерной температурной зависимостью: при приближении к T_f наблюдается возрастание вязкости, а после прохождения T_f — ее резкое уменьшение. Это явление впервые было описано в 1901 г. Фридлиндером [53] для системы «фенол — вода». Позднее этот эффект наблюдали в других низкомолекулярных системах [54] и в растворах полимеров [55, 56].

Эксперимент сводится к определению температурной зависимости вязкости η растворов разных составов. Затем строят графики зависимости η – T или $d\ln\eta/d(1/T) - T$, или $d\eta/dT - T$. Все эти графики представляют собой кривые линии, проходящие через резкий максимум, температуру которого можно принять за T_f . Метод позволяет исследовать фазовое равновесие полимерных систем во всем диапазоне составов.

Следует отметить, что определяемая температурная точка перехода соответствует не моменту появления первой капли новой фазы, а инверсии фаз. Поэтому T_f , определенные вискозиметрическим методом и методом точек помутнения, могут не совпадать даже на несколько градусов. Несовпадение T_f может быть связано и с влиянием гидродинамического поля на фазовое равновесие [57–62].

Вискозиметрический метод можно использовать для определения пограничных кривых и при кристаллическом разделении фаз. В этом случае при фазовом разделении наблюдается резкое возрастание вязкости. При этом также необходимо учитывать влияние скорости сдвига на положение пограничных кривых.

Метод, основанный на определении характеристической вязкости, предложен Фоксом и Флори [63] и используется для расчета θ -температур. Для этого необходимо располагать данными о величине K_θ при разных температурах, которая определяется для растворов этого же полимера в ряде θ -растворителей с использованием уравнения $K_\theta = [\eta]/M^{1/2}$, где $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Затем для исследуемой системы «полимер — растворитель» определяют $[\eta]$ при разных температурах и рассчитывают коэффициенты α^3 и α^5 по уравнению $\alpha^3 = [\eta]/K_\theta M^{1/2}$, используя соотношение K_θ – T , взятое из литературных данных или определенное с использованием других θ -растворителей.

График зависимости $(K_T/K_{m0})(\alpha^5 - \alpha^3)/M^{1/2}$ от $1/T$ должен быть линейным (T_0 — температура приведения, может быть равной 298 К). Обратная величина θ -температуры определяется пересечением прямой линии с $1/T$ — осью.

Если данные о температурной зависимости K_θ отсутствуют, то используют величины $K = [\eta]/M^{1/2}\alpha^3$ и уравнение $[\eta]^{2/3}/M^{1/3} = K^{2/3} + K^{5/3}C_T M/[\eta]$, где C_T — параметр. График зависимости $[\eta]^{2/3}/M^{1/3}$ от $M/[\eta]$ в данном растворителе при выбранной температуре линейный. K и C_T определяют по пересечению прямой с осью ординат при $(M/[\eta]) = 0$ и по тангенсу угла наклона прямой. Для ряда

фракций полимера определяет характеристические вязкости при нескольких температурах, рассчитывают зависимости $K-T$, C_T-T , $(\alpha^5-\alpha^3)-T$. Затем по описанной выше методике находят θ -температуру.

Другой способ обработки экспериментальных данных основан на уравнении Стокмайера — Фиксмана [64]:

$$[\eta]/M^{1/2} = K_\theta + 0.51B\Phi M^{1/2},$$

где $B = B_0 - B_0\theta/T$, $\Phi = 2.87 \times 10^{21}$ моль⁻¹. Построив график зависимости $[\eta]/M^{1/2} - M^{1/2}$, по тангенсу угла наклона полученной прямой определяют B , а с помощью графика зависимости $B-1/T$ находят B_0 и θ -температуру.

Авторы [65] предлагают более простой способ, используя температурные зависимости K_θ и K в уравнениях Флори $[\eta] = K_\theta M^{1/2}\alpha$ и Куна — Марка — Хаувинка $[\eta] = Km^a$. Из этих уравнений следует $K_\theta/K = M^{a-0.5}/\alpha$. При θ -температуре $\alpha = 1$, $a = 0.5$, следовательно $K_\theta/K = 1$. Строят график зависимости $(K_\theta/K)^{0.5} - \lg T$, экстраполяцией полученной прямой к $(K_\theta/K)^{0.5} = 1$ определяют θ -температуру.

Метод, связывающий характеристическую вязкость и молекулярную массу полимера, основан на том, что величина a в уравнении Куна — Марка — Хаувинка $[\eta] = KM^a$ равна 0.5 для гауссова клубка в θ -растворителе (K — постоянная величина для данной системы «полимер — растворитель»). Метод используется для определения θ -температур и θ -состава смешанного растворителя. Для этого при фиксированных температурах и составах смешанного растворителя определяют характеристические вязкости нескольких фракций полимера. Из графиков зависимости $\lg[\eta]-\lg M$ находят значения a . Температура и состав смешанного растворителя, для которых $a = 0.5$, отвечают θ -условиям.

4.2. Диффузионный метод

Диффузионный метод используется для определения критических точек, в которых прекращается процесс взаимодиффузии. Коэффициент взаимодиффузии D связан с производной химического потенциала μ_2 по составу: $D = u_2x_2(\partial\mu_2/\partial x_2)_{P,T}$, где u_2 — подвижность. Поскольку в критической точке $(\partial\mu_2/\partial x_2)_{P,T} = 0$, то $D = 0$ [66].

Эксперимент сводится к определению коэффициентов взаимной диффузии в растворах разных составов при температурах, близких к T_ϕ [67–69]. Строят графики концентрационной зависимости D при фиксированных температурах. Вблизи критической температуры эти зависимости выражаются кривыми, проходящими через минимум. Концентрация, отвечающая точке экстремума, является критической. Температура, при которой для раствора этого состава $D = 0$, является критической.

4.3. Метод обращенной газовой хроматографии

Хроматографическим методом [70] определяются избыточные свободные энергии смешения ΔG в широком диапазоне температур и концентраций с использованием уравнения $\ln V_M = \sum x_i \ln V_{Mi} - \Delta G/RT$, где $V_M = V_g \sum \omega_i M_i$, V_g —

удерживаемый объем, g — масса неподвижной фазы, ω_i — массовая доля сегментов i -го компонента, M_i — молекулярная масса i -го компонента, x_i — мольная доля i -го компонента смеси, используемого в качестве неподвижной фазы. Затем строят график $\Delta G = f(1/T)$ и определяют температуру, при которой $\Delta G = 0$. Эту температуру принимают за T_f [70].

Следует отметить, что при T_f величина ΔG не равна нулю, поэтому данный метод в такой форме не следует применять для определения пограничных кривых.

4.4. Метод центрифугирования

Метод центрифугирования используется для исследования аморфного (жидкостного) расслаивания. Кювета заполняется раствором при температуре на 10–20 К выше его T_f , определенной приблизительно заранее, и помещается в ротор, которому придается скорость вращения ~ 1000 об/мин. Ротор охлаждается, и T_f может быть зафиксирована по помутнению раствора с помощью оптического устройства центрифуги. Затем скорость вращения ротора увеличивается до 3–5 тыс. об/мин. Под действием центробежного поля полное фазовое разделение протекает быстро (за несколько часов), что позволяет определить отношение объемов сосуществующих фаз. Нагревание на 10–20 К выше T_f вызывает диффузию полимера на поверхности между фазами. С помощью оптической схемы прибора определяют разность показателей преломления (Δn) между фазами. Зная зависимость n – c и исходную концентрацию раствора, рассчитывают составы сосуществующих фаз. Данные о температурной зависимости составов сосуществующих фаз и отношения их объемов позволяют построить бинодаль и определять критическую точку [71].

4.5. Метод определения составов и отношения объемов сосуществующих фаз

Метод определения составов сосуществующих фаз используется для нахождения бинодали. Для этого растворы в ампулах переводят в гетерофазную область, повышая или понижая температуру, и выдерживают в течение нескольких суток при выбранных температурах до прекращения перемещения мениска поверхности раздела фаз по высоте ампул. Затем фазы отделяют друг от друга: 1) шприцем отбирают пробу из верхней фазы; 2) ампулы опускают в жидкий азот, замораживают, разбивают и фазы отделяют друг от друга. Составы фаз определяют либо по сухому остатку после выпаривания растворителя, либо рефрактометрически с использованием предварительно полученных калибровочных графиков зависимости показателя преломления растворов от состава. Определенные составы сосуществующих фаз при данных температурах отвечают конечным точкам нод. Кривая, полученная соединением этих точек, является бинодалью только для строго бинарных систем [3–5]. Для растворов полимолекулярного полимера полученная пограничная кривая отличается от

бинодали. В этом случае бинодаль получают, используя в качестве исходного раствора раствор критического состава.

Метод определения отношения объемов сосуществующих фаз используется для нахождения критической точки, в которой отношение объемов сосуществующих фаз равно единице [72]. Для этого ампулы с растворами выдерживают в течение нескольких суток при температурах на 0.5 К ниже их T_{ϕ} (для систем с ВКТР) до тех пор, пока растворы не расслоятся на два слоя и положение мениска поверхности раздела фаз не будет изменяться. Определяют отношение высот фаз, равное отношению их объемов, и строят график V'/V'' -с. Критической является концентрация, для которой отношение объемов фаз равно единице. T_{ϕ} этого раствора является КТР [3–5].

ГЛАВА 5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

5.1. Метод определения вторых вириальных коэффициентов

Метод определения вторых вириальных коэффициентов используется для нахождения θ -температур и основан на том, что при θ -температуре второй вириальный коэффициент A_2 равен нулю. Эксперимент сводится к определению при разных температурах A_2 методами осмометрии или светорассеяния и нахождению экстраполяцией температуры, при которой $A_2 = 0$. Следует отметить, что θ -температуры, определенные этим методом для растворов полимеров малых молекулярных масс ($M < 10^4$), зависят от M полимера [73]. Только при $M > 10^5$ получаются независимые от M значения θ -температур.

5.2. Метод ограниченного набухания

Метод ограниченного набухания применяется для приближенного определения правой ветви бинадали [74]. Для этого находят равновесные значения степени набухания α пленок полимера в растворителе при разных температурах и рассчитывают составы полученных концентрированных растворов. График зависимости «температура набухания — состав набухшей пленки» можно принять за правую ветвь пограничной кривой.

Для исследования вначале из разбавленного (2–3%) раствора полимера в хорошем летучем растворителе готовят пленки выпариванием последнего. Толщина пленок составляет 100–200 мкм. Кусочки пленок помещают в бюксы с растворителем, растворимость полимера в котором исследуется, выдерживают во времени при разных температурах и определяют кривые кинетики их набухания. Время, в течение которого наблюдается неизменное значение степени набухания α_∞ , должно быть не меньше времени установления равновесия. Для расчета количества поглощенного пленкой растворителя используется либо весовой метод, либо рефрактометрический, т. е. по показателю преломления n_D набухшей пленки с использованием калибровочного графика $n_D - c$. При расчете весовым методом необходимо учитывать количество полимера, перешедшего в растворитель. По величине равновесной степени набухания рассчитывают количество поглощенного пленкой растворителя и состав полученного концентрированного раствора, который соответствует составу концентрированной фазы при фазовом разделении системы «полимер — растворитель» при данной температуре.

Следует учитывать, что природа растворителя, используемого для получения пленок, может влиять на степень набухания и, следовательно, на положение пограничной кривой.

5.3. Определение межфазной поверхностной энергии

Улучшение растворимости при изменении температуры приводит к уменьшению межфазной поверхностной энергии (σ). Температуру, при которой $\sigma < 10^{-5}$ Дж/м² можно принять за T_Φ [75]. Величину σ определяют, например, про-

давливая каплю легкой жидкости в тяжелую [76]. При этом $\sigma = 0.5(\rho_1 - \rho_2)gx\Delta h$, где ρ_1 и ρ_2 — плотности сосуществующих фаз; g — ускорение свободного падения; x — эффективный радиус капилляра; Δh — высота столба тяжелой жидкости, отвечающая максимальному давлению в капле легкой жидкости, продавливаемой в тяжелую.

Для определения σ на границе раздела фаз можно использовать метод поднятия жидкости по двум параллельным капиллярам, предложенный в работе [77]. Два капилляра разных диаметров длиной около 5 мм склеивают и прикрепляют к палочке-держателю, закрепленному на пробке пробирки. Диаметры капилляров (0.3–0.6 мм) определяют с помощью микроскопа. В пробирку заливают хорошо перемешанную мутную смесь растворов. После появления равновесной границы раздела фаз капилляры помещают в пробирку так, чтобы граница раздела пересекала их в нижней части. Катетометром измеряют разность Δh уровней границы раздела в капиллярах через 3–6 суток. Величину σ рассчитывают по уравнению

$$\sigma = 0.5\Delta h(\rho_2 - \rho_1)gr_1r_2/(r_1 - r_2),$$

где $(\rho_2 - \rho_1)$ — разность плотностей верхней и нижней фаз, определяемых пикнометрически; r_1 и r_2 — радиусы капилляров.

Определению межфазной поверхностной энергии расслаивающихся полимерных систем посвящены работы [78, 79].

5.4. Определение упругости пара

Метод основан на том, что в области расслаивания упругость пара компонентов не зависит от состава растворов [72]. Определяют упругость пара растворителя p_1 над раствором при разных температурах и строят изотермы $p_1/p_1^0 - c$; p_1^0 — давление насыщенного пара растворителя. Точкам перелома кривых $p_1/p_1^0 - c$ соответствуют составы сосуществующих фаз при данных температурах. Если растворитель способен к кристаллизации, то условие равновесия запишется в виде $\Delta\mu_1 = \mu_1(\text{раствор}) - \mu_1^0 = 0 = RT \ln(p_1/p_1^0)$. Следовательно, при T_Φ давление пара растворителя над раствором равно давлению пара над кристаллами растворителя. Температурные зависимости давления пара над растворителем и полимерными растворами в координатах $\lg p_1 - 1/T$ могут быть представлены прямыми линиями. Тогда равновесную температуру кристаллического фазового разделения определяют как температуру точки пересечения этих прямых [80].

5.5. Определение параметров растворимости

В работе [81] предложено использовать соотношение между θ -температурами систем «полимер — растворитель» и параметром растворимости δ данного растворителя $\delta = (\Delta E_{\text{исп}}/V)^{1/2}$, где $\Delta E_{\text{исп}}$ — энергия испарения моля жидкости при нулевом давлении, т. е. при бесконечном удалении молекул друг от

друга, V — объем моля жидкости. График зависимости δ – θ имеет обычно прямолинейный характер. Зная параметры растворимости полимера δ_n и растворителя δ_r , можно приближенно оценить θ -температуры систем «полимер — растворитель» по следующим уравнениям [81]:

$$\begin{aligned}\theta &= 375(\delta_n - \delta_r)/(0.225\delta_n - 1) \text{ при } \delta_r < \delta_n, \\ \theta &= 175(\delta_r - \delta_n)/(0.225\delta_n - 1) \text{ при } \delta_r > \delta_n.\end{aligned}$$

5.6. Метод динамической осмометрии

Согласно теории Флори — Хаггинса, в области разбавленных растворов выполняется следующее соотношение [82]:

$$\Delta\mu_1 = RT\psi(1 - \theta/T)\phi_2^2,$$

где ψ — параметр, учитывающий влияние природы растворителя на энтропию смешения, ϕ_2 — объемная доля полимера. При $T = \theta$ $\Delta\mu_1 = 0$. Изменение химического потенциала растворителя связано с осмотическим давлением π : $\Delta\mu_1 = -\pi V_1$, где V_1 — парциальный мольный объем растворителя. Следовательно, при θ -температуре осмотическое давление равно нулю. С помощью осмометров определяют температурную зависимость π растворов и экстраполяцией находят θ -температуру. Этот метод некорректно применять для определения полных пограничных кривых: растворов полимеров, как это сделано в работе [83].

ГЛАВА 6. МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ И МЕТОД РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Метод температурной дифрактометрии применяется для изучения фазового равновесия систем, в которых один или оба компонента находятся в кристаллическом фазовом состоянии. Исследования проводят с помощью дифрактометра с температурной приставкой. Образцы в рентгеновских капиллярах помещают в температурную камеру. Перед съемкой образец термостатируют 20–30 мин. Для усреднения дифракции применяют колебания образца с амплитудой 10–15°. При нагревании пики на дифрактограммах, отвечающие каждому из компонентов, уменьшаются и при плавлении полностью исчезают. Так определяют концентрационную зависимость температур плавления компонентов и строят диаграмму состояния [84].

Суть *метода рассеяния нейтронов* заключается в следующем: от реактора пучок нейтронов проходит через монохроматор — монокристалл свинца, выделявший поток нейтронов с длиной волны $\lambda = 1.5 \text{ \AA}$. С помощью коллиматоров формируется узкий по вертикали (0.5 мм) пучок, который попадает на образец, находящийся в контейнере-термостате. Прошедший пучок регистрируется детектором. Термостат с тонкостенной алюминиевой кюветой, заполненной раствором, располагается на подъемнике, позволяющем перемещать его по высоте с минимальным шагом 0.01 мм. При температурах ниже T_f (для систем с ВКТР) в кювете сосуществуют две фазы — растворы разных составов. Поэтому при вертикальном перемещении кюветы пучок проходит через различные фазы, что приводит к скачку в пропускании нейтронов. При критической температуре составы фаз совпадают, скачок в пропускании нейтронов исчезает [85].

ГЛАВА 7. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

В связи с большим количеством способов изучения фазового равновесия растворов нельзя привести пример одной системы, исследованной всеми вышеописанными методами. В таблице 7.1 отражены результаты исследования фазового равновесия некоторых систем «полимер — растворитель».

Из таблицы 7.1 видно, что величины θ -температур, определенные различными методами, довольно хорошо согласуются друг с другом. Для растворов линейных гомополимеров узкого молекулярно-массового распределения этого и следует ожидать.

Таблица 7.1

θ -температуры систем «полимер — растворитель»

Система	Метод	θ , К	Литература
Полистирол — циклогексан	Точек помутнения	307	[2]
	Точек помутнения	306	[86]
	Турбидиметрического титрования	308	[31]
	Определения характеристической вязкости	307	[63]
	Определения характеристической вязкости	308	[87]
	Определения вириального коэффициента	308	[88]
	Определения вириального коэффициента	306	[89]
Полиизобутилен — бензол	Ультрацентрифугирования	307	[90]
	Определения характеристической вязкости	297	[63]
	Определения вириального коэффициента	297.	[91]
	Точек помутнения	5	[91]
	Определения характеристической вязкости	298 297	[32]
Полидиметилсилоксан — бензол	Определения вириального коэффициента	270	[93]
	Определения характеристической вязкости	266	[93]
	Определения вириального коэффициента	270	[64]
	Определения характеристической вязкости	268	[95]

На рисунке 7.1 приведены определенные различными методами пограничные кривые системы «ПС — циклогексан» [5, 19]. Все методы дают совпадающие результаты. Это связано с узким молекулярно-массовым распределением ПС: $M_w/M_n < 1.03$.

Из анализа большого числа литературных данных следует, что верхняя и нижняя θ -температуры этой системы составляют: $\theta_v = 307.7 \pm 0.05$ К и $\theta_n = 485.8 \pm 1.1$ К. Зависимость КТР от M полистирола описывается уравнениями (для $M_w/M_n < 1.10$)

$$10^3/(\text{ВКТР} \pm 0.5) \text{ К} = 3.25 + 49.0M^{-1/2}$$

$$10^3/(\text{НКТР} \pm 1.0) \text{ К} = 2.06 - 19.27M^{-1/2}.$$

Для растворов полимолекулярных полимеров на правых ветвях кривых помутнения наблюдаются точки перегиба [2–4]. В этом случае температуры и

концентрации экстремумов пограничных кривых не являются критическими и для нахождения критической точки определяют отношение объемов сосуществующих фаз (рис. 7.2, табл. 7.2).

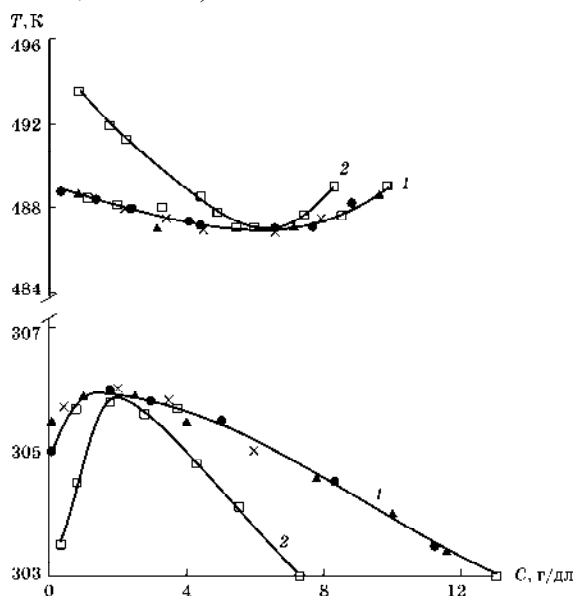


Рис. 7.1

Диаграмма состояния системы «ПС — циклогексан»:

1 — бинодали; 2 — спинодали; T_f определены методами: Алексеева (●), светорассеяния (□), отношения объемов фаз (▲). $M_w = 3.3 \cdot 10^6$.

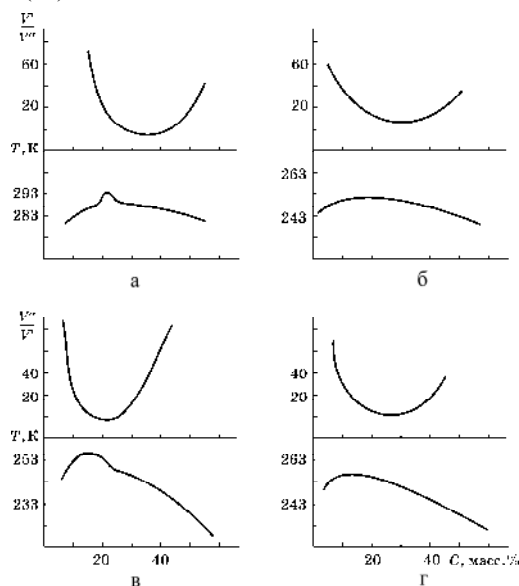


Рис. 7.2

Концентрационная зависимость T_f и отношения объемов сосуществующих фаз (V'/V'' , V''/V') растворов ПОПД в гексане с $M_n=1000$ (а), 1800 (б), 3100 (в) и 6600 (г); $M_w/M_n = 1.08-1.15$ [5]

**Результаты исследования фазового равновесия системы
«полиоксипропилендиол — гексан»**

M_n	$T_{\text{макс}}$	$T_{\text{кр}}(V''/V')$, К	$c_{\text{макс}}$, %	$c_{\text{кр}}$, %
1000	293.2	288.2	20	36
1800	258.2	257.2	19	30
3100	262.7	257.2	18	22
6600	261.2	258.2	12.5	28

Из рисунка 7.2 и таблицы 7.2 следует, что для растворов четырех образцов полиоксипропилендиола температуры и концентрации максимумов кривых помутнения не совпадают с их критическими значениями, определенными по отношению объемов сосуществующих фаз. Это связано с полимолекулярностью полиоксипропилендиола. Концентрации растворов, для которых отношение объемов сосуществующих фаз равно единице, являются критическими.

На рисунках 7.3–7.7 отражены результаты исследований фазового равновесия ряда систем, проведенных различными методами. Видно, что величины $T_{\text{ф}}$, определенные различными методами, хорошо согласуются друг с другом. Использование разнообразных методов позволяет получать достоверную информацию о фазовом равновесии растворов полимеров в более широком диапазоне составов и температур.

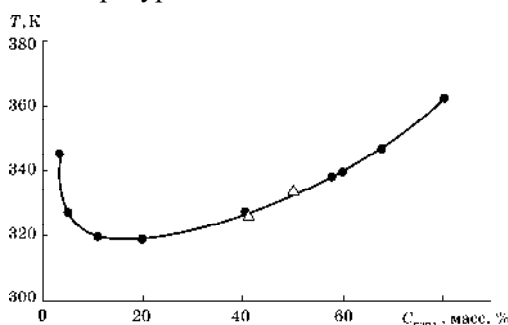


Рис. 7.3

Диаграмма состояния системы «полиоксипропилендиол (ПОПД с $M_n=500$) — вода»; $T_{\text{ф}}$ определены методом точек помутнения (●) и ИКС (Δ) [40]

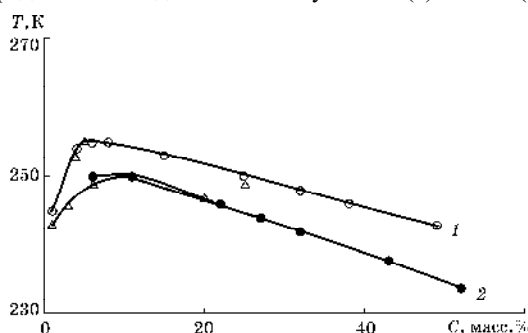


Рис. 7.4

Диаграммы состояния «ПВА — метанол» (1) и «спин-меченый ПВА — метанол» (2); $T_{\text{ф}}$ определены методами точек помутнения (Δ), спиновой метки (○), парамагнитного зонда (●) [44]

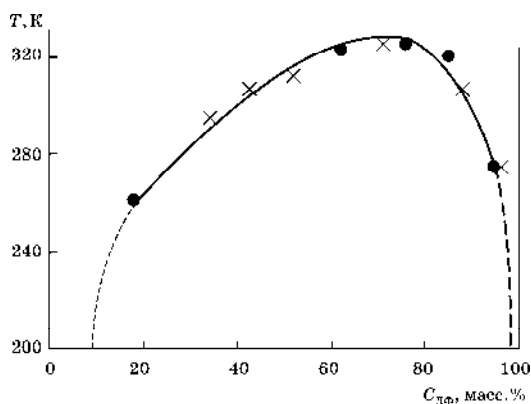


Рис. 7.5

Диаграмма состояния системы «дибутиловый эфир полипропиленгликолядипината — диизододецилфталид»; T_{Φ} определены методами точек помутнения (×) и ДТА (●) [96]

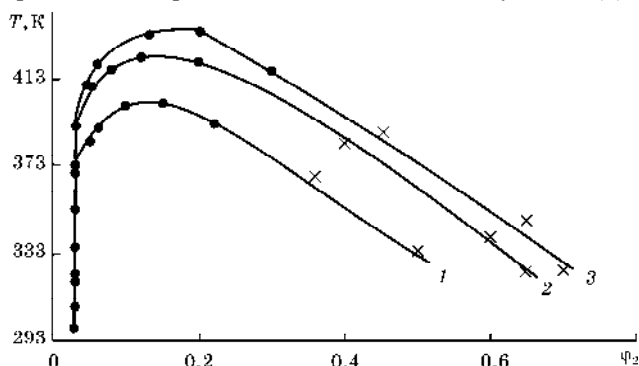


Рис. 7.6

Диаграмма состояния ПВХ, пластифицированного ди-2-этилгексильовыми эфирами янтарной (1), азелаиновой (2), себадиновой (3) кислот; T_{Φ} определены методами точек помутнения (●) и ограниченного набухания (×) [97]

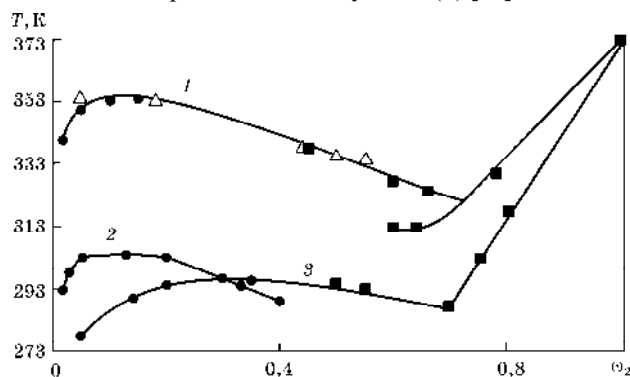


Рис. 7.7

Концентрационная зависимость T_{Φ} и T_c систем «полиметилметакрилат — пластификаторы»: 1 — бис-(1,3-дихлоризопропил)-изодецилфосфат; 2 — 2-этилгексил-бис-(2-хлорпропил)-фосфат; 3 — бромпропилбромэтилхлорэтилфосфат. Точки определены методами точек помутнения (●), светорассеяния (Δ) и рефрактометрическим (■) [34].

В таблице 7.3 производится сопоставление методов изучения фазового равновесия полимерных систем с указанием их возможностей и ограничений.

Таблица 7.3

Экспериментальные методы исследования фазового равновесия растворов полимеров

Метод	Ограничения в применении	Определяемые параметры
Точек помутнения (метод Алексеева)	Разность в показателях преломления $\Delta n > 10^{-3}$, для растворов полимера с $M > 10^5$ ограничен диапазон составов: $c < 20\%$	Критические температуры и концентрации, θ -температура, бинодаль, кривые подликвидуса
Светорассеяние под большими углами	Инкремент показателя преломления $(dn/dc) > 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, необходимо обеспыливание растворов	Критические температуры и концентрации, бинодаль, кривые подликвидуса, спинодаль
Критическая опалесценция	Инкремент показателя преломления $(dn/dc) > 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, необходимо обеспыливание растворов	Критические температуры и концентрации
Импульсное индуцированное светорассеяние	Инкремент показателя преломления $(dn/dc) > 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$, необходимо обеспыливание растворов	Бинодаль, спинодаль, критические температуры и концентрации
Измерение оптической плотности и мутности	Разность в показателях преломления компонентов $\Delta n > 10^{-3}$	Бинодаль
Турбидиметрическое титрование	Разность в показателях преломления компонентов должна быть $\Delta n > 10^{-3}$	Бинодаль
Рефрактометрический	T_f выше T_c	Бинодаль, кривые подликвидуса
Интерференционный микрометод	Длительность установления равновесия между сосуществующими фазами	Бинодаль
Поляризационная микроскопия	Неравновесность определяемых пограничных кривых	Кривые подликвидуса
ИКС	Растворитель не должен обладать сильным поглощением в той же области волновых чисел, что и функциональные группы полимера	Бинодаль
Импульсный ЯМР	Изучаются концентрированные растворы, большая погрешность в определении T_f	T_f
Парамагнитного зонда	Необходимо вводить радикалы-зонды	Бинодаль
Спиновой метки	Необходимо прививать радикал-метку к полимерной цепи	Бинодаль
Диэлектрический	Полимер должен содержать полярные группы	Бинодаль
Дилатометрический	T_f должна быть выше T_c	Бинодаль
ДТА, ДСК	$T_f > T_c$	Бинодаль, кривая ликвидуса
Определение абсолютной вязкости	Необходимо учитывать влияние скорости сдвига на фазовое разделение	Бинодаль, кривые подликвидуса

Метод	Ограничения в применении	Определяемые параметры
Определение характеристической вязкости (метод Фокса — Флори)	Необходимо знать величины K_θ для нескольких θ -растворителей одного и того же полимера	θ -температура
Использование уравнения Куна — Марка — Хаувинка	Необходимо определение характеристических вязкостей ряда фракций полимера	θ -температура, θ -состав смешанного растворителя
Диффузионный	Длительность эксперимента	Критические концентрации и температуры
Обращенная газовая хроматография	Не следует применять для определения пограничных кривых	
Ультracентрифугирование	Узкий диапазон температур	Составы сосуществующих фаз, бинадаль
Определение составов сосуществующих фаз	Применяется для растворов полимера с $M_w/M_n < 1.05$	Бинадаль
Определение объемов сосуществующих фаз	Длительность установления равновесия	Критические концентрации и температуры
Определение вторых вириальных коэффициентов	Использовать для полимера с $M > 10^4$	θ -температура
Ограниченного набухания	Следует учитывать влияние растворителя, используемого для получения пленок	Правая ветвь бинадали
Определение межфазной поверхностной энергии	Для систем с аморфным расслаиванием	T_f , часть бинадали вблизи КТР
Определение упругости пара	Должна быть достаточно высокая упругость пара растворителя	Бинадаль, кривая ликвидуса
Определение параметра растворимости	Необходимо знать зависимость θ -температур полимера в различных растворителях от их параметров растворимости	θ -температура
Динамическая осмометрия	Нельзя применять для определения бинадали	θ -температура
Температурная дифрактометрия	Необходимо учитывать влияние скорости охлаждения	Кривая ликвидуса
Рассеяние нейтронов	Нельзя определять полные диаграммы состояния	Критическая температура растворения

Заключение

Фазовое поведение полимерных систем (растворов, смесей, гелей) отличается большим разнообразием, обусловленным как различными типами фазовых переходов (аморфным, кристаллическим, жидкокристаллическим), так и их сочетанием. Полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне концентраций и температур дают фазовые диаграммы. Именно в этом заключается их непреходящая ценность. Фазовые переходы во

многим определяют структуру и, следовательно, свойства систем. Процессы, ведущие к возникновению новых фаз, играют большую роль при проведении полимеризации и поликонденсации, микрокапсулировании, адсорбции из растворов, получении волокон, пленок, мембран. Исследования фазовых равновесий необходимы для развития теории растворов, так как дают возможность экспериментально проверять теоретические положения.

Положение и вид пограничных кривых (бинодалей, спинодалей, кривых ликвидуса и подликвидуса, пограничных кривых при ЖК переходах) определяются рядом факторов: молекулярной массой, стереорегулярностью и жесткостью цепей полимера, соотношением размеров и формы молекул полимера и растворителя, термодинамическим сродством полимера к растворителю. Фазовые переходы в системах, невозмущенных внешним воздействием, хорошо описываются правилом фаз Гиббса — «библией фазовых равновесий». Однако термодинамическая устойчивость полимерных систем определяется не только температурой и концентрацией компонентов, но и внешним воздействием: магнитным, электрическим и механическим (сдвиг, растяжение, сжатие, внешнее давление) полями. Вопросы, поставленные в данной книге, а также предложенные решения и подходы являются отражением общей фундаментальной проблемы термодинамической устойчивости многокомпонентных систем во внешних полях. В предлагаемой читателям монографии обобщены и проанализированы основные закономерности влияния внешних воздействий на фазовые переходы в различных полимерных системах.

Так, давление почти всегда повышает НКТР систем «полимер — растворитель». ВКТР может увеличиваться или уменьшаться с давлением, что определяется знаком объема смещения. При этом НКТР на порядки более чувствительна к изменению давления, чем ВКТР. Давление изменяет критические температуры и смесей полимеров: с увеличением давления ВКТР и НКТР повышаются. Однако в отличие от растворов НКТР смесей повышается в меньшей степени, чем ВКТР. Пограничные кривые при отрицательных давлениях являются продолжением ветвей кривой помутнения, определенных при положительном давлении.

Механическое воздействие проявляется при эксплуатации и переработке полимерных систем. Так, направленное механическое воздействие является основным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механических свойств. Молекулярная ориентация, реализующаяся при деформировании расплавов или растворов, зафиксированная фазовым переходом (кристаллизацией), открыла возможность получения высокомодульных волокон. При этом механическое напряжение является независимым термодинамическим параметром, определяющим положение бинодалей и кривых ликвидуса. Изменение термодинамической устойчивости систем вследствие деформирования обусловлено, по С. Я. Френкелю, «перекачиванием энергии поля во внутреннюю энергию цепей», т. е. запасанием энергии и уменьшением энтропии вследствие разворачивания макромолекулярных клубков и ориентации цепей. Это приводит к уменьшению энтропии системы на величину ориентационной энтропии $\Delta S_{\text{ор}}$. Коэффициент молекулярного растяжения α и $\Delta S_{\text{ор}}$ взаимосвязаны:

$$\alpha^2 = 1 - 2\Delta S_{\text{ор}}/3R.$$

Для систем с кристаллическим разделением фаз величина $\Delta S_{\text{ор}}$ достаточно корректно определяется через энтропию плавления (кристаллизации) полимера. Однако для систем с аморфным расслаиванием необходимо установление более точных соотношений между $\Delta S_{\text{ор}}$ и вязкоупругими, реологическими характеристиками полимерных систем.

Заслуживает внимания обнаруженный факт изменения формы пограничных кривых деформируемых систем, связанного с изменением типа фазового разделения: бинодаль переходит в кривую гелеобразования, на кривой ликвидуса появляется максимум, типичный для систем с верхней критической температурой растворения. Последнее связано с принципом независимости кристаллического и аморфного разделения фаз, сформулированным впервые С. П. Папковым более пятидесяти лет назад [1]. В этом случае явление изменения формы кривых ликвидуса при деформировании систем связано с тем, что в области составов кристаллизующегося компонента $\omega \sim 0.1-0.4$ бинодаль смещается в область более высоких температур в большей степени, чем кривая ликвидуса.

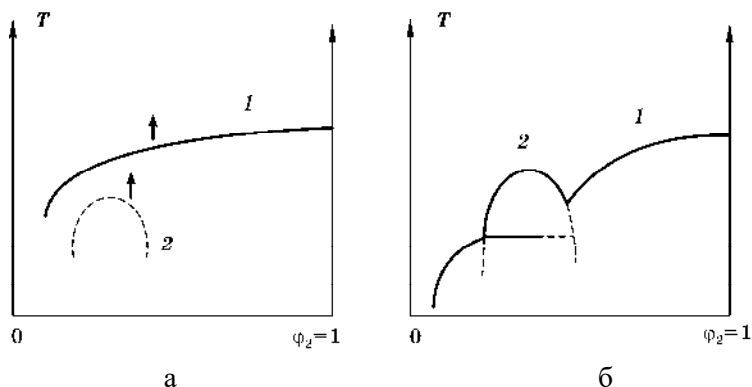


Рис. 7.8

Кривая ликвидуса (*I*) и бинодаль (*2*) системы аморфный компонент (*I*) — кристаллический компонент (*II*) в статических условиях (*a*) и в сдвиговом поле (*б*)

Описанное в монографии влияние механического стеклования аморфного полимера-матрицы на кристаллизацию полимеров в деформируемых смесях, подавляющее кристаллизацию, следует учитывать при переработке таких полимерных смесей.

Концентрационная зависимость величины ΔT (ΔT — разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях) деформируемых растворов и смесей полимеров как с аморфным, так и с кристаллическим разделением фаз описывается в общем случае кривой с максимумом. Увеличение ΔT с ростом концентрации обусловлено образованием флуктуационной сетки зацеплений, которая еще не затрудняет протекание ориентационных процессов. В этом случае взаимодействие между макромолекулами велико и гидродинамическое поле существенно влияет на величины температур фазового разделения. Дальнейший рост концентрации полимеров в системе приводит к увеличению частоты сетки, что начинает препятствовать протеканию ориентационных

процессов в системе и ослабляет влияние механического поля на ее фазовое поведение.

Особую роль в качестве объектов таких исследований играют жидкокристаллические системы, в которых жесткоцепные молекулы легко ориентируются во внешних полях. При этом обнаружена практически полная аналогия между магнитным и механическим полями в их воздействии на фазовое поведение ЖК систем. Для них, как и для систем с аморфным и жидкокристаллическим разделением фаз, также наблюдается значительное (на десятки градусов) смещение пограничных кривых при наложении механического или магнитного полей. При этом наблюдаются следующие явления: изменяется тип жидкого кристалла с холестерического на нематический, образуется доменная структура в растворах, концентрационная зависимость ΔT (ΔT — разность T_f в поле и в его отсутствие) описывается кривой с максимумом. Чем выше напряженность магнитного поля, тем в большей степени проявляются эти эффекты. Зависимость ΔT от скорости сдвига описывается кривой с максимумом, что связано с протеканием двух противоположно-направленных процессов: 1 — ориентации макромолекул по направлению течения, что способствует фазовому переходу; 2 — разрушение зародышей новой фазы, что затрудняет фазовый переход. Для ЖК систем ориентационные процессы заметно проявляются при скоростях сдвига на порядок меньше, чем для систем с кристаллическим разделением фаз. Следует отметить еще одну особенность поведения ЖК систем в механическом и магнитном полях: чем меньше размер макромолекул, тем в большей степени они ориентируются либо по направлению течения, либо по направлению силовых линий магнитного поля и величина ΔT больше. Для систем с аморфным и кристаллическим разделением фаз наблюдается противоположная зависимость, а именно: чем меньше размер макромолекул, тем меньше величина ΔT , что свидетельствует о меньшей степени ориентации.

Величина ΔT определяется энергией поля (магнитного E , механического G_s) запасаемой единицей объема раствора. При этом одинаковые по порядку величины E и G_s изменяют температуру фазового ЖК перехода одной и той же системы на одну и ту же величину ΔT . Таким образом системе «безразлично», энергия какого поля «перекачивается» во внутреннюю энергию цепей, эффект определяется абсолютным значением этой энергии.

В растворах полимеров задолго до достижения температур фазового разделения при приближении к ним наблюдается изменение оптических, вязкостных, термодинамических и прочих свойств. Это свидетельствует о непрерывной перестройке структуры растворов: резко увеличиваются флуктуации концентрации, растут размеры рассеивающих свет частиц, которые являются зародышами новой фазы. Этот процесс, усиливающийся при наложении на системы внешних полей (магнитного, механического, электрического) может привести не только к смещению пограничных кривых (бинодалей, кривых ликвидуса), но и к изменению их формы, связанному с изменением типа фазового перехода. Наиболее интенсивно процессы самосборки наноразмерных молекул проявляются в растворах жесткоцепных полимеров. При этом может наблюдаться конформационный переход клубок — спираль с последующим образованием ЖК фазы.

Этот процесс протекает по «пакетному» механизму. В разбавленных растворах существуют изолированные макромолекулы, которые в области концентраций 2–5% (в зависимости от молекулярной массы полимера) образуют надмолекулярные частицы — «пакеты» — сохраняющие свои размеры в достаточно широком диапазоне составов (от 10 до 30%). Таким образом, при увеличении концентрации полимера в растворе увеличивается число «пакетов», но не их размеры. Фазовый ЖК переход происходит в результате агрегирования «пакетов» с образованием доменов, каждый из которых содержит $\sim 10^4$ макромолекул.

Влияние механического поля проявляется не только в изменении термодинамической устойчивости (в уменьшении второго вириального коэффициента систем, смещении бинодалей и кривых ликвидуса, в процессах дополнительного набухания сшитых полимеров или «отбухания» гелей), но и в кинетике фазового распада систем. Это, в свою очередь, приводит к появлению морфологических форм, обладающих принципиально новыми свойствами (больше прочность, отсутствие способности к повторному растворению и пр.). Таким образом, приводится в действие вся цепочка: термодинамика \rightarrow кинетика \rightarrow морфология \rightarrow свойства, о которой идет речь в монографиях [2–6]. Выявленные в данной книге закономерности способствуют установлению причинно-следственных связей между составляющими этой цепочки.

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Часть I

M — молекулярная масса.
 n — степень полимеризации.
 T_c — температура стеклования.
 T_T — температура текучести.
 τ — время релаксации.

Часть II

Глава 1

ВКТР — верхняя критическая температура растворения.
НКТР — нижняя критическая температура растворения.
КТР — критическая температура растворения.
 T_ϕ — температура фазового перехода.
 P — давление.
 V — объем.
 T — температура.
 μ_i — химический потенциал i -го компонента.
 x_i — мольная доля i -го компонента.
 ω_i — массовая доля i -го компонента.
 ϕ_2 — объемная доля полимера.
 h и s — средние энтальпия и энтропия образования системы.
 h^E и s^E — избыточные значения энтальпии и энтропии системы, характеризующие отклонения этих параметров от идеальных значений.
 G — свободная энергия Гиббса.
 ΔG — энергия Гиббса образования системы.
 A_2 — второй вириальный коэффициент.
 θ — тэта-температура.
 χ — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса.
 M_w — средневзвешенное значение молекулярной массы.
 M_n — среднечисленное значение молекулярной массы.
 M_z — z-среднее значение молекулярной массы.
 M_η — средневязкостное значение молекулярной массы.
 r — число фаз.
 n — число компонентов.
 f — число степеней свободы.
 S — энтропия.
 H — энтальпия.
 U — внутренняя энергия.
 C_p — теплоемкость.
 α — коэффициент термического объемного расширения.
 β — коэффициент изотермической сжимаемости.

$T_{\text{пл}}^{\circ}$ и $T_{\text{пл}}$ — температуры плавления полимера и полимера в контакте с растворителем.

$V_{\text{зв}}$ — молярный объем мономерного звена.

V_1 — молярный объем растворителя.

R — газовая постоянная.

$\Delta H_{\text{зв}}$ — энтальпия плавления одного моля звеньев цепи полимера.

r_i — степень полимеризации i -го компонента.

Глава 2

ε — скорость развития деформации.

θ — максимальное время релаксации молекул.

M — молекулярная масса полимера.

η_0 — вязкость растворителя.

$[\eta]$ — характеристическая вязкость.

ПС — полистирол.

γ — скорость сдвига.

$\gamma_{\text{кр}}$ — критическое значение скорости сдвига.

N — степень полимеризации.

ПАВ — поверхностно-активное вещество.

ПАА — полиакриламид.

ПММА — полиметилметакрилат.

ПВС — поливиниловый спирт.

ДМФА — диметилформамид.

ПЭ — полиэтилен.

ПЭО — полиэтиленоксид.

ΔT — изменение температуры фазового разделения системы вследствие деформирования.

σ — межфазная поверхностная энергия.

η — вязкость.

τ — напряжение сдвига.

$T_{\text{крит}}$ — критическая температура.

ΔG_{γ} — энергия смещения раствора в механическом поле.

ΔG — энергия смещения раствора в статических условиях.

G_s — энергия, запасаемая единицей объема системы при ее деформировании.

n_i — число молей i -го компонента.

I — податливость.

$T_{\text{кр}}$ — температура кристаллизации.

χ — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса.

Глава 3

ПС — полистирол.

ПБ — полибутадиен.

СКМС — синтетический каучук метилстирольный.

СКИ — синтетический каучук изопреновый.

СКД — синтетический каучук дивиниловый.
 ПИБ — поизобутилен.
 ПДМС — полидиметилсилоксан.
 НК — натуральный каучук.
 ПХП — полихлоропрен.
 ППГ — полипропиленгликоль.
 СКЭПТ — синтетический каучук этиленпропиленовый тройной.
 СКН — синтетический каучук нитрильный.
 СЭВА — сополимер этилена и винилацетата.
 СКМС — синтетический каучук метилстирольный.
 Δg_x — средней удельной энергии Гиббса смешения.
 ПИ — полиизопрен.
 $T_{сп}$ — температура спинодали.
 ΔT — разность температур фазового разделения растворов в динамических и статических условиях.
 γ — скорость сдвига.
 НКТР — нижняя критическая температура растворения.
 ВКТР — верхняя критическая температура растворения.

Глава 4

ΔG_γ — энергия смешения раствора в механическом поле.
 ΔG — энергия смешения в статических условиях.
 G_s — энергия, запасенная раствором при течении.
 n_i — число молей компонента i .
 ϕ_i — объемная доля компонента i .
 χ — параметр, отражающий взаимодействие растворителя (1) с полимером (2).
 I — податливость.
 τ — напряжение сдвига.
 c_2, M_2 — концентрация и молекулярная масса полимера.
 η_0 и η — вязкости растворителя и раствора.
 z — координационное число.
 f — доли гибких связей в макромолекуле.
 ε — разность свободных энергий гибкой и жесткой конформации макромолекулы.
 $T_{пл}^\circ$ — равновесная температура плавления недеформированного полимера.
 λ — кратность вытяжки.
 ΔH — энтальпия плавления одного моля сегментов.
 m — число статистических сегментов между узлами сшивки.
 $\Delta S_{ор}$ — ориентационная энтропия.
 N — скорость нуклеации.
 $\Delta S_{пл}$ — энтропия плавления.
 $\Delta S_{кр}$ — энтропия кристаллизации.
 Δg — удельная свободная энергия образования зародышей кристаллической фазы.
 α — коэффициент молекулярного растяжения.
 АЦ — ацетат целлюлозы.

ПЭГ — полиэтиленгликоль.

σ_{12} — разность величин поверхностных энергий компонентов.

Глава 5

G_s — эластическая энергия, запасаемая системой при течении.

ПВМЭ — поливинилметилловый эфир.

N_1 — первая разность нормальных напряжений.

r, r_o — длины сегментов при течении и в статических условиях.

ППГ — полипропиленгликоль.

ПЭНП — полиэтилен низкой плотности.

РСА — рентгеноструктурный анализ.

x_i — степень полимеризации i -го компонента.

ρ — плотность.

$T_{кр}$ — температура кристаллизации.

T_c — температура стеклования.

$M_z, M_w, M_\eta, M_{n-z}$ — среднее, средневзвешенное, средневязкостное, среднечисловое значения молекулярной массы полимера.

T^*, P^*, V^* — параметры приведения температуры, давления, объема.

C_v — теплоемкость.

U_A — молярная конфигурационная энергия.

A — сегмент Куна.

N — число сегментов Куна в макромолекуле.

$\langle h^2 \rangle_{\text{дин}}^{1/2}, \langle h^2 \rangle_{\text{стат}}^{1/2}$ — среднеквадратичные расстояния между концами цепи в динамических и статических условиях.

$\langle h_0^2 \rangle^{1/2}$ — невозмущенные размеры макромолекулы.

Глава 6

ν — число сшивок в единице объема системы.

M_c — масса моля отрезков цепей между узлами сшивки.

D — коэффициент диффузии.

Δ^2 — средний квадрат смещения поверхности образца геля за время τ .

ω — частота пульсирующих перемещений участков цепей размером r .

Z — отношение объема цепи к объему молекулы растворителя.

α — отношение длины растянутого, набухшего образца к его длине в ненапряженном, набухшем состоянии.

V, V_o — объемы напряженного и ненапряженного набухшего геля.

σ_i — компоненты тензора напряжения.

λ — кратность вытяжки геля.

Глава 7

p — давление.

x_2 и x_1 — мольные доли компонентов.

μ_2^0 — химический потенциал индивидуального компонента.

ΔV_2 — парциальный объем смешения.

$\Delta V_2^{\text{пл}}$ — изменения объема, обусловленного плавлением кристаллов.

ΔH_2 — парциальной энтальпии смешения.

H и S — энтальпия и энтропия.

V и S — объем и энтропия системы.

1 Па = 10^{-5} бар = 7.5×10^{-3} мм рт. ст. = 1.02×10^{-5} атм.

Часть III

Глава 1

ЖК — жидкокристаллический.

ПАА — *n*-азоксианизол.

МББА — метоксибензилиден-*n*-бутиланилин.

ЭАБ — этиловый эфир *n*-азоксибензойной кислоты.

ТББА — терефтал-бис-4-*n*-бутиланилин.

A — сегмент Куна.

Q — параметр ориентационного порядка.

ДНК — дезоксирибонуклеиновая кислота.

Глава 2

Q — параметр ориентационного порядка.

L и d — длина и диаметр цилиндрических длинных жестких стержней.

φ_1 и φ_2 — объемные доли растворителя и полимера соответственно.

n_1 и n_2 — числа молекул соответственно растворителя и полимера.

χ_1 — параметр взаимодействия Флори — Хаггинса.

y — параметр разориентации макромолекул.

x — степень асимметрии молекулы ($x = L/d$ (L — длина молекулы, d — диаметр молекулы)).

ϕ_2^* — критическая объемная доля полимера, при которой возникает ЖК фаза.

ПБА — поли-*p*-бензамил.

ДМАА — диметилацетамид.

ПФТА — поли-*p*-фенилентерефталамид.

ОПЦ — оксипропилцеллюлоза.

ТФУК — трифторуксусная кислота.

ЦЭЦ — цианэтилцеллюлоза.

ЦЭНЦ — цианэтилнитроцеллюлоза.

ГПЦ — гидроксипропилцеллюлоза.

ГЭЦ — гидроксиэтилцеллюлоза.

ЭЦ — этилцеллюлоза.

ДМФА — диметилформамид.

ДМАА — диметилацетамид.

M — молекулярная масса.

ПБГ — поли- γ -бензил-*L*-глутамат.

ЯМР — ядерный магнитный резонанс.

T_{ϕ} — температура фазового перехода.

Глава 3

A — оптическая плотность.

λ — длина волны света.

r_w — радиус рассеивающих свет частиц.

$n_{\text{дполимера}}$ — показатель преломления полимера.

$n_{\text{драстворителя}}$ — показатель преломления растворителя.

MR — молекулярная рефракция полимера.

A — сегмент Куна.

$(\bar{h}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное расстояния между концами цепи.

l — длина целлюбиозного остатка, равная 1.03 нм.

L — контурная длина цепи.

H — вектор напряженности магнитного поля.

РСА — рентгеноструктурный анализ.

d_1 и d_2 — межплоскостные расстояния.

h — малый шаг спирали.

H — большой шаг спирали.

p — степень полимеризации.

НЦ — нитрат целлюлозы.

ДАЦ — диацетат целлюлозы.

ТАЦ — триацетат целлюлозы.

НМЧ — надмолекулярная частица.

Глава 4

τ — напряжения сдвига.

η — вязкость.

ЖК — жидкокристаллический.

γ — скорость сдвига.

M — молекулярная масса полимера.

ΔT — разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях.

ПЭ — полиэтилен.

Глава 5

$\Delta\chi$ — анизотропией диамагнитной восприимчивости вдоль и поперек большой оси молекул.

$\Delta\epsilon$ — анизотропия диэлектрической проницаемости вдоль и поперек большой оси молекул.

P — шаг спирали.

ПВКЛ — поли- N -винилкапролактан.

T_ϕ — температура фазового перехода.

M — молекулярная масса полимера.

ММР — молекулярно-массовое распределение.

ПБА — поли- p -бензамид.

ПФТА — поли- p -фенилентерфталамид.

$\Delta\chi^*$ — мольная диамагнитная анизотропия для нематической мезофазы.

Q — параметр порядка.

ΔT^0 и ΔT — разность температур фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствие при $t = 0$ (ΔT^0) и при разных временах t после выключения магнитного поля.

τ — время релаксации процесса перехода нематический ЖК — холестерический ЖК.

ЖК — жидкий кристалл.

ΔH — теплота активации процесса перехода нематический ЖК — холестерический ЖК.

Часть IV

ДТА — дифференциальный термический анализ.

ДСК — дифференциальная сканирующая калориметрия.

ЯМР — ядерный магнитный резонанс.

Ψ — энтропийный параметр.

τ — индукционный период образования зародышей.

R'' — избыточное рассеяние света.

τ — мутность раствора.

z — асимметрия светорассеяния.

n_D — показатель преломления.

D — оптическая плотность.

λ — длина волны.

ИКС — инфракрасная спектроскопия.

ν — волновое число.

T_2 — спин-спиновое время релаксации.

m_0 — начальный наведенный магнитный момент.

τ — время корреляции вращательной диффузии радикала.

$V_{уд}$ — удельный объем.

α — коэффициент молекулярного набухания.

V_τ — удерживаемый объем.

A_2 — второй вириальный коэффициент.

p_1 / p_1^0 — относительное давление пара растворителя.

dn/dc — инкремент показателя преломления.

V''/V' — отношение объемов сосуществующих фаз.

ЛИТЕРАТУРА

Введение

1. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1952.
2. Френкель С. Я. Кинетическая теория жидкостей. Л. : Наука, 1974.
3. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л. : Химия, 1990.
4. Евсеев А. К., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. С. 1638.
5. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М. : Наука, 1989.
6. Браут Р. Фазовые переходы. М. : Мир, 1967.
7. Фишер М. Природа критического состояния. М. : Мир, 1968.
8. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М. : Мир, 1973.
9. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур. М. : Мир, 1979.
10. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М. : Наука, 1974.
11. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. М. : Просвещение, 1966.
12. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1995.
13. Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров. Л. : Химия, 1990.
14. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М. : Химия, 1971.
15. Папков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М. : Химия, 1974.
16. Папков С. П. Равновесие фаз в системе «полимер — растворитель». М. : Химия, 1981.
17. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев : Наук. думка, 1987.
18. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
19. Вишников С. А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск : Изд-во Урал. ун-та, 1991.
20. Вишников С. А., Русинова Е. В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2001.
21. Вишников С. А. Фазовые превращения и структура жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2011.
22. Frenkel S. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. P.117.
23. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. А. Я Малкина, С. П. Папкина. М. : Химия, 1980.
24. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М. : Янус-К, 1998.
25. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М. : Химия, 1980.
26. Малкин А. Я., Куличихин С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. С. 362.
27. Вишников С. А., Куличихин С. Г., Русинова Е. В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 261.

28. Вишников С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. С. 1051.
29. Русинова Е. В., Вишников С. А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1602.
30. Вишников С. А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. Екатеринбург : АМБ, 2011.
31. Вишников С. А. Фазовые и структурные переходы жидкокристаллических наносистем. СПб. : 2012.
32. Vshivkov S. A. Phase transitions and structure of polymer systems in external fields. Cambridge Scholars Publishing, UK. 2019. 370 p. ISBN (10): 1-5275-3296-8 ISBN (13): 978-1-5275-3296-0

Часть I

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М. : Научный мир, 2007.
2. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. М. : Высшая школа, 1988.
3. Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения. М. : Академия, 2003.

Часть II

Глава 1

1. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы. М. ; Л. : Гостехиздат, 1950.
2. Andrew, P. // Phil. Trans. 1865. V.159. P. 575.
3. Van der Waals G. D. Kontinuitet des gasformigen und flussigen Zustandes. Leipzig, 1899.
4. Алексеев В. Ф. // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. 1877. Т. 9. С. 208.
5. Коновалов Д. П. // там же. 1902. Т. 34. С. 738.
6. Фрэнсис А. Равновесие жидкость – жидкость. М.: Химия, 1969.
7. Debye P. // J. Chem. Phys. 1959. V. 32. P. 680.
8. Семенченко В. К. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 26. С. 1337.
9. Архангельский К. В., Семенченко В. К. // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36. С. 2501.
10. Семенченко В. К., Зорина Е. Л. // Журн. физ. химии. 1952. Т. 24. С. 520.
11. Тагер А. А., Древаль В. Е., Хабарова К. П. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. С. 1593.
12. Konovalov D. P. // Ann. Phys. 1903. V. 10. P. 360.
13. Кричевский И. Р., Хазанова Н. Е. // Докл. АН СССР. 1954. Т. 49. С. 113.
14. Rehage G., Moller L., Ernst O. // Makromol. Chem. 1965. V. 88. P. 232.
15. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск. Изд-во «Наука», 1966.
16. Авенариус М. П. // Журн. элементарной математики. 1885. Т. 1. С. 89.
17. Mayer J. E., Harrison S. F. // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 87.
18. Harrison S. F., Mayer J. F. // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. P. 101.
19. Mayer J. E., Streeter S. // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 1019.
20. Кричевский И. Р., Розен А. М. // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20. С. 935.
21. Гейликман Б. Т. Статистическая теория фазовых превращений. М. : Гостехиздат, 1954.
22. Дубровский И. М. // Укр. физ. журн. 1962. Т. 7. С. 724.
23. Голик А. З. // Укр. физ. журн. 1959. Т. 4. С. 769.

24. Шиманская Е. Т., Голик А. З. // Критические явления и флуктуации в растворах. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1960. С.161.
25. Maas O. // Chem. Rev. 1938. V. 23. P. 17.
26. Volmer M., Weber A. // Z. phys. Chem. 1926. B. 119. S. 227.
27. Зельдович Я. Б. // ЖЭТФ. 1942. Т. 12. С. 525.
28. Френкел, Я. И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
29. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966.
30. Meric, P. D. // Trans. AIME. 1932. V. 99. P. 11.
31. Cahn J. W., Hillard J. E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 28. P. 258.
32. Cahn J. W., Hillard J. E. // J. Chem. Phys. 1958. V. 30. P. 1121.
33. Cahn J. W., Hillard J. E. // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 688.
34. Sundquist B. S., Orani R. A. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 2604.
35. Hillert M. // Acta Met. 1961. V. 9. P. 525.
36. Cahn J. W. //Ibid. P. 795.
37. Cahn J. W. //Ibid. 1962. V. 10. P. 179.
38. Cahn J. W. //Ibid. P. 907.
39. Langer J. S. //Ibid. 1973. V.21. P.1649.
40. Langer J. S. // Ann. Phys. (N.Y.) 1971. V. 65. P. 53.
41. Langer J. S., Bar-On M. // Ann. Phys. (N.Y.) 1973. V. 78. P. 421.
42. Langer J. S., Bar-On M., Miller, H. D. // Phys. Rev.: Gen. Phys. 1975. V. 11. P. 1417.
43. Kawasaki K. // Progr. Theor. Phys. 1977. V. 57. P. 826.
44. Андреева В. М., Тагер А. А., Тюкова И. С., Голенкова Л. Ф. // Высокомолек. соед. 1977. Т. 19 А. С. 2604.
45. Тюкова И. С., Тагер А. А., Андреева В. М. // Высокомолек. соед. 1985. Т. 27 А. С. 120.
46. Андреева В. М., Аникеева А. А., Вишивков С. А., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. 1970. Т. 12 Б. С. 789.
47. Вишивков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. 1978. Т. 20 Б. С. 603.
48. Вишивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. С. 25.
49. Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Polymer. 1976. V. 17. P. 685.
50. Вишивков С. А., Сафронов А. П. // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28 А. С. 2516.
51. Richards R. B. // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. P. 10.
52. Тагер А. А., Вишивков С. А., Андреева В. М., Тарасова Р. Г. // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. С. 592.
53. Smith P., Pennings A. J. // Polymer. 1974. V. 15. P. 413.
54. Pennings A. J., Smith P. // Brit. Polymer J. 1975. V. 7. P. 460.
55. Shultz A. R., Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 4760.
56. Gordon M., Chermin H. A. J., Koningsveld R. // Macromolecules. 1969. V. 2. P. 207.
57. Koningsveld R., Staverman A. J. // J. Polymer Sci. 1967. V. 16. P. 305.
58. Панков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М. : Химия, 1981.
59. Stockmayer W. H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. P. 588.

60. *Flory P. J.* // J. Chem Phys. 1941. V. 9. P. 660; 1942. V. 10. P. 51.
61. *Huggins M. L.* // J. Chem Phys. 1941. V. 9. P. 440.
62. *Tompa H.* // Trans. Faraday Soc. 1949. V. 45. P. 1142; 1950. V. 46. P. 970; J. Phys. Chem. 1949. V. 17. P. 1003.
63. *Koningsveld R., Staverman A. J.* // J. Polymer Phys. 1968. V. 2 A. P. 305, 325, 349. Kolloid. Z. Z. Polym. 1967. V. 218. P. 114.
64. *Solz K.* // J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 1865.
65. *Flory P. J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell Univ. Press, 1953.
66. *Stocmayer W. H.* // Makromol. Chem. 1960. B. 135. S. 54.
67. *Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е.* // Биофизика. 1965. Т. 10. С. 3.
68. *Эйзнер Ю. Е.* // Высокомолек. соед. 1969. Т. 11 А. С. 364.
69. *Хохлов А. Р.* // Высокомолек. соед. 1978. Т. 20 А. С. 2754.
70. *Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. С. 353.
71. *Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р.* Статистическая физика макромолекул. М. : Наука, 1989.
72. *Grosberg A. Yu., Kuznetsov D. V.* // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 4249.
73. *Brochard F., De Gennes P. J.* // Ferroelectrics. 1980. V. 30. P. 33.
74. *Де Женн П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М. : Мир, 1982.
75. *Williams C., Brochard F., Frisch H. L.* // Amer. Rev. Phys. Chem. 1981. V. 32. P. 433.
76. *Dayantis J.* // Makromol. Chem. 1986. B. 187. S. 1035.
77. *Sanchez J. C.* // Macromolecules. 1979. V. 12. P. 980.
78. *Utracki L., Simha R.* // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1052.
79. *Orofino T. A.* // J. Polymer Sci. 196. V. 6 (A 2). P. 572.
80. *Bauer D. R., Ullman R.* // Amer. Chem. Soc. Polymer. Prepr. 1979. V. 20. P. 297.
81. *Miaki J., Fujita H.* // Polymer J. 1981. V. 13. P. 749.
82. *Perzynski R., Adam M., Delsanti M.* // J. Phys. 1982. V. 43. P. 129.
83. *Slagovski E., Tsai B., McIntare D.* // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 687.
84. *Nierlich M., Cotton J. P., Farnoux B.* // J. Chem Phys. 1978. V. 64. P. 1379.
85. *Swislow G., Sun S. T., Nishio J., Tanaka T.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. P. 796.
86. *Cuniberty C., Bianchi U.* // Polymer. 1974. V. 15. P. 346.
87. *Stepanek P., Konak G.* // Collect. Czech. Comm. 1985. V. 50. P. 2579.
88. *Вшивков С. А., Сафронов А. П.* // Высокомолек. соед. 1995. Т. 37 Б. С. 1779.
89. *Flory P. J.* // Proc. Roy. Soc. 1956. V. 234. P. 73.
90. *Nakashima A., Hayashi T., Ohmory M.* // Biopolymers. 1968. V. 6. P. 973.
91. *Папков С. П., Иовлева М. М., Милькова Л. П. и др.* // Высокомолек. соед. 1973. Т. 15 Б. С. 357.
92. *Баранов В. Г., Волков Т. И., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. С. 1565.
93. *Папков С. П., Куличихин В. Г.* Жидкокристаллическое состояние полимеров. М. : Химия, 1977.
94. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. М. : Химия, 1988.
95. *Вшивков С. А., Русинова Е. В., Лемш О. С.* // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35 А. С. 159.

96. Вишников С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. 1993. Т. 35 Б. С. 1353.
97. Flory P. J., Mandelkern L., Holl H. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 73. P. 2532.
98. Вишников С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. 1996. Т. 38 А. С. 1746.
99. Charlet G., Delmas G. // Polymer. 1981. V. 22. № 9. P. 1181.
100. Charlet G., Ducasse R., Delmas G. // Polymer. 1981. V. 22. № 9. P. 1190.
101. Bataille P. // J. Chem. Engineering Data. 1974. V. 19. № 3. P. 224.
102. Cowie J. M. G., McEwen I. J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1976. V. 72. № 2. P. 526.
103. Patterson D., Delmas G., Somsyncky T. // Polymer. 1967. V. 8. № 2. P. 503.
104. Liddel A. H., Swinton F. L. // Discuss. Faraday Soc. 1970. V. 49. P. 115.
105. Zeman Z., Biros, Delmas G., Patterson D. // J. Phys. Chem. 1972. V. 76. № 8. P. 1206.
106. Андреева В. М., Аникеева А. А., Вишников С. А., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 11. С. 789.
107. Kuwahara N., Saeki S., Konno Sh., Nakata M., Kaneko M. // Rep. Progr. Polymer Phys. Jap. 1975. V. 18. P. 39.
108. Lath D., Bohdanecky M. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 9. P. 555.
109. Gechele G. B., Crescentini L. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 10. P. 3599.
110. Zlopis J., Albert A., Usobiaga P. // Europ. Polymer J. 1967. V. 3. № 2. P. 259.
111. Fox T. G. Jr., Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 5. P. 1915.
112. Kuwahara N. // J. Polymer Sci. A. 1963. V. 1. № 7. P. 2395.
113. Хасбиуллин Р. Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: 2003.
114. Вишников С. А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1993.
115. Вишников С. А., Файзуллин М. З. // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 8. С. 1.
116. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. М.: Наука, 1968.
117. Тагер А. А., Адамова Л. В., Бессонов Ю. С., Кузнецов В. Н., Плюснина Т. А., Солдатов В. В., Цилипоткина М. В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 9. С. 1991.
118. Лирова Б. И., Смолянский А. Л., Савченко Т. А., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 265.
119. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
120. Elias H. G., Lys H. // Makromol. Chem. 1966. V. 92. № 1. P. 1.
121. Тагер А. А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1993.

Глава 2

1. Тагер А. А., Вишников С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. С. 9.
2. Вишников С. А. // Там же. А. 1991. Т. 33. С. 2523.
3. Вишников С. А. // Там же. А. 1986. Т. 28. С. 2601.
4. Вишников С. А., Исакова И. И. // Там же. А. 1986. Т. 28. С. 2488.
5. Вишников С. А. // Там же. А. 1991. Т. 33. С. 600.
6. Vshivkov S. A., Safronov A. P. // Macromol. Chem. Phys. 1997. V. 198. P. 3015.

7. Вишивков С. А., Русинова Е. В., Зарудко И. В. // Высокомолек.соед. А. 1997. Т. 39. С. 1043.
8. Вишивков С. А., Русинова Е. В., Зарубин Г. Б., Дубчак В. Н. // Высокомолек. соед. 1996. А. Т. 38. С. 868.
9. Вишивков С. А., Сафронов А. П. // Там же. Б. 1995. Т. 37. С. 1779.
10. Вишивков С. А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун - та, 1991.
11. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1995.
12. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М. : Янус-К, 1998.
13. Будтов В. П. Физическая химия растворов полимеров. СПб. : Химия, 1992.
14. Delmas G., Patterson D. // Polymer. 1966. V. 7. P. 513.
15. Тагер А. А., Адамова Л. В., Серпинский В. В., Цилипоткина М. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. С. 203.
16. Дьяконова Н. Е., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Погребняк В. Г., Твердохлеб С. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. С. 844.
17. McHugh A. J., Forrest E. H. // J. Macromol. Sci. Phys. 1975. V. 11. P. 219.
18. Готлиб Ю. Я., Рыстов А. В. // Высокомолек. соед. 1985. Т. 27. С. 504.
19. Даринский А. А., Неелов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. С. 2381.
20. Готлиб Ю. Я., Карпов Е. А., Медведев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. С. 1043.
21. Готлиб Ю. Я., Клушин Л. И., Светлов Ю. Е. // Там же. С. 1043.
22. Бресткин Ю. В., Френкель С. Я. // Там же. А. 1995. Т. 37. С. 1319.
23. Готлиб Ю. Я., Клушин Л. И. // Там же. А. 1990. Т. 32. С. 273.
24. Dask J. W., Henyey F. S., Rabin Y. // Phys. Chem. Hydrodynamics, 1985. V. 6. P. 555.
25. Larson R. G. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 3004.
26. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 5030.
27. Kekker A., Odell J. A. // Colloid. Polymer Sci. 1985. V. 263. P. 181.
28. Бресткин Ю. В., Готлиб Ю. Я., Клушин Л. И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. С. 1143.
29. Бресткин Ю. В., Готлиб Ю. Я., Клушин Л. И. // Там же. С. 1704.
30. Покровский В. Н., Пышиноград Т. В. // Изв. АН СССР. Мех. жидкости и газа. 1990. Т. 4. С. 88.
31. Дмитриев Н. М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. матем., механики. 1977. Т. 4. С. 115.
32. McHugh A. J. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. P. 125.
33. Frank F. S., Keller A., Macklty M. R. // Polymer. 1971. V. 12. P. 463.
34. Brestkin Yu. V., Saddikiv I. S., Agranova S. A., Baranov V. G., Frenkel S. Ya. // Polym. Bull. 1986. V. 15. P. 147.
35. Brestkin Yu. V. // Acta Polymerica. B. 1987. V. 38. S. 470.
36. Бресткин Ю. В., Френкель С. Я., Чубарова Е. В. [и др.] // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 506.

37. Бресткин Ю. В., Дьяконова Н. Б., Френкель С. Я. [и др.] // Там же. А. 1992. Т. 34. С. 15.
38. Бресткин Ю. В., Агранова, Золишоев З. Ф., Красносельская И. Г. // Там же. А. 1995. Т. 37. С. 1346.
39. Даринский А. А., Сафьянникова М. Г. // Там же. А. 1996. Т. 38. С. 236.
40. Бресткин Ю. В., Тарабукина Е. Б., Агранова С. А., Френкель С. Я. // Там же. Б. 1996. Т. 38. С. 335.
41. Уринов Э. У., Жамолова Л. Ю., Абдуллаев Ф. Г. [и др.] // Там же. А. 1993. Т. 35. С. 788.
42. Farell C. J., Keller A., Miles M. J., Pope D. P. // Polymer. 1980. V. 21. P. 1292
43. Miles M. J., Keller A. // Polymer. 1980. V. 21. P. 1298.
44. Menasveta M. J., Hoagland D. A. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 7060.
45. Yeh G. S. Y. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 138.
46. Кленин С. И., Любина С. Я., Барановская И. А. [и др.] // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. С. 439.
47. Kim Oh-Kil, Choi Ling-Sin // Macromol. Chem. Macromol. Symp. 1990. V. 39. P. 203.
48. Несын Т. В., Манжай В. Н., Шибаетов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. С. 1412.
49. Jamaguchi H. // Sci. and Eng. Rev. Doshisha Univ. 1992. V. 33. P. 16.
50. Boue F., Zindner P. // Europhys. Lett. 1994. V. 25. P. 421.
51. Hashimoto T., Kume T. // J. Phys. Soc. Jap. 1992. V. 61. P. 1839.
52. Link A., Springer J. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 464.
53. Helfand E., Glenn F.H. // 33 IUPAC Int. Symp. Macromol. Montreal. 1990. P. 437.
54. Wang S. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8381.
55. Kalus J., Hoffman H. // Coll. and Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 818.
56. Колниболотчук Н. К., Кленин В. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. С. 2257.
57. Kolnibolotchuck N. K., Klenin V. I., Frenkel S. Ya. // J. Polym. Sci. Symp. 1974. №. 44. P. 119.
58. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. С. 389.
59. Вишников С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. С. 389.
60. Вишников С. А., Тагер А. А. // Прикладная реология и течение дисперсных систем: Сб. УНЦ АН СССР. Свердловск, 1981. С. 61.
61. Rietveld J., Mc Hugh A. J. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1983. V. 21. P. 919.
62. Вишников С. А., Тагер А. А. // Физико-химическая гидродинамика : Сб. Свердловск, 1985. С. 51.
63. Вишников С. А., Русинова Е. В., Зарудко И. В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. С. 1419.
64. Hoffman J. D. // J. Res. Nat. Bur. Stand. 1979. V. 84. P. 359.
65. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Шкалова Н. А. [и др.] // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. С. 208.

66. Колниболотчук Н. К., Кленин В. И., Курлянкина В. И. [и др.] // Высокомолек. соедин. Б. 1968. Т. 28 С. 51.
67. *Ferguson J.* // *Rheol. Acta.* 1990. V. 29. P. 571.
68. *Einaga I., Osaki K., Kurata M.* // *Macromolecules.* 1971. V. 4. P. 87.
69. *Peterlin A., Quan C., Turner D. T.* // *J. Polym. Sci.* 1965. V. 3. P. 521
70. *Popo D. P., Keller A.* // *Coll. Polym. Sci.* 1974. V. 255. P. 633.
71. *Tjukreaatmandja H., Hosemann R., Springer J.* // *Coll. Polym. Sci.* 1980. V. 258. P. 1015.
72. *Natsusawa Sh., Umeda G.* // *Makromol. Chem.* 1979. V. 180. P. 2009.
73. *Eliassef J., Silberberg A., Katchalsky A.* // *Nature.* 1955. V. 176. P. 1119.
74. Макогон В. П., Быкова Е. Н., Безрукова М. А. [и др.] // Инж. физ. журн. 1985. Т. 49. С. 378.
75. *Peterlin A., Turner D. T.* // *J. Polym. Sci.* 1965. V. 3. P. 517.
76. Колниболотчук Н. К. Дис. ... канд. хим. наук / Саратов. гос. ун-т. Саратов, 1975.
77. Френкель С. Я., Баранов В. Г., Бельникевич Н. Г., Панов Ю. Н. // Высокомолек. соедин. 1964. Т. 6. С. 1917.
78. *Munk P., Peterlin A.* // *Trans. Soc. Rheol.* 1970. V. 14. P. 65.
79. *Deveaubeis F., Gramain P., Leray J.* // *J. Polymer Sci. C.* 1968. V. 16. P. 3993.
80. *Ver Strate G., Philippoff W.* // *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* 1974. V. 12. P. 267.
81. *Wolf B. A.* // *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1980. V. 1. P. 231.
82. *Rangel-Nafaile C., Metzner A., Wissbrun K. F.* // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 1187.
83. *Wu X. Z.* // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 66. P. 2408.
84. *Zwijnenburg A., Pennings A. J.* // *Coll. Polymer Sci.* 1975. V. 253. P. 452.
85. *Peter S., Fasbender H.* // *Koll. Z. Z. Polym.* 1964. V. 196. P. 125.
86. *Yamaura K., Hoe Y., Matsuzawa S., Yo Y.* // *Koll. Z. Z. Polym.* 1971. V. 243. P. 7.
87. *Kitajima S., Nakagawa H., Kawai T.* // *Kobunshi Ronbunshi.* 1977. V. 34. P. 597.
88. *Joly M.* // *Kolloid. Z.* 1962. V. 182. P. 133.
89. *Steg J., Katz D.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1965. V. 9. P. 3177.
90. *Pennings A. J., Kiel A. M.* // *Koll. Z. Z. Polym.* 1965. V. 205. P. 160.
91. *Frank F. C., Keller A., Mackley M. R.* // *Polymer.* 1971. V. 12. P. 467.
92. *Laufer Z., Jalink H. L., Staverman A. J.* // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1973. V. 11. P. 3005.
93. Вишивков С. А. // Высокомолек. соедин. А. 1988. Т. 30. С. 1104.
94. Кленин В. И., Колниболотчук Н. К., Солонина Н. А. // Там же. Б. 1993. Т. 33. С. 201.
95. *Malkin A. Y., Kulichihin S. G., Chalykh A. E.* // *Polymer.* 1981. V. 22. P. 1373
96. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М. : Мир, 1984. Т.3.
97. *Yeh G. S. Y., Hong K. Z.* // *Polym. Eng. Sci.* 1979. V. 19. P. 395.
98. *Yeh G. S. Y., Hong K. Z., Krueger D. L.* // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1978. V. 19. P. 298.
99. *Yeh G. S. Y.* // *Rubber Chem. Technology.* 1980. V. 50. P. 863.
100. *Gough J.* // *Proc. Lit. Phil. Soc. Manchester.* 1805. V. 1. P. 288.
101. *Katz J. R.* // *Trans. Faraday Soc.* 1936. V. 32. P. 77.

102. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 397.
103. Krigbaum W. R., Roe R. J. // J. Polym. Sci. 1964. V. 46. P. 4391.
104. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 1366.
105. Haas T. W., Maxwell B. // Polym. Eng. Sci. 1969. V. 9. P. 255.
106. Southern J. H., Porter R. S. // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 2305.
107. Fritzsche A. K., Price F. P. // Polym. Eng. and Sci. 1974. V. 14. P. 401.
108. Баранов В. Г. // Хим. волокна. 1977. Т. 3. С. 14.
109. Hoffman J. D. // Polymer. 1979. V. 20. P. 1071.
110. Lindenmeyer P. H. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. P. 301.
111. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. А. Я. Малкина, С. П. Папкова. М.: Химия, 1980.
112. Русинова Е. В., Вишников С. А., Зарудко И. В., Надольский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1611.
113. Вишников С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 662.
114. Русинова Е. В., Вишников С. А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1602.
115. Stein R. S. // Polym. Eng. and Sci. 1976. V. 16. P. 152.
116. Parpart M. K., Misra A., Stein R. S. // Amer. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1978. V. 19. P. 324.
117. Misra A., Stein R. S. // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. 1979. V. 17. P. 235.
118. Waller G., Lawrance S. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 14. P. 311.
119. McHugh A. J. In Integration of Fundamental Polymer Science Technology-2. Proceedings of Int. Meet. 1988. P. 371
120. Takahashi T., Jamamoto H., Juone K. // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 115.
121. Williamson R. B., Busse W. R. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 4187.
122. Takanashi O., Katsufumi T., Kiyohito K. // Repts. Progr. Polym. Phys. Jap. 1990. P. 145.
123. Desper C. P., Southern J. H. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 4284.
124. Pennings A. J. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 389.
125. Keller A., Blundell D. // J. Polym. Sci. 1966. V. 4 B. P. 481.
126. McHugh A. J., Vangha P. // Polym. Eng. Sci. 1978. V. 43. P. 443.
127. Kawai T., Maeda H., Katsio E. // Koll. Z. Z. Polym. 1969. V. 229. P. 168.
128. Macley M. R., Keller A. // Phil. Trans. Roy. Soc. Phys. Sci. Eng. L. 1975. V. 278. P. 29.
129. Theil M. H. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. P. 1097.
130. Sherwood C. H., Stein R. S., Price F. P. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1978. V. 63. P. 77.
131. Pennings A. J., Pijpers M. F. J. // Macromolecules. 1970. V. 3. P. 261.
132. Pennings A. J., Van der Mark J. M. A., Booij H. C. // Kolloid. Z. Z. Polym. 1970. V. 236. P. 99.
133. Matsuzawa S., Yamaura K., Yanagisawa H. // Kolloid. Z. Z. Polym. 1972. V. 250. P. 20.
134. Виноградов Г. В., Малкин А. Я., Борисенкова Е. К. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 1366.
135. Jabarin S. A. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. P. 1341.

136. *McHugh A. J., Guy R. K.* // *Colloid. Polym. Sci.* 1993. V. 271 P. 629.
137. *Kobayashi K., Nagasawa T.* // *J. Macromol. Sci. Phys.* 1970. V. 6. P. 331
138. *Fritzsche A. K., Price F. P., Ulrich R. D.* // *Polym. Eng. Sci.* 1976. V. 16. P. 182.
139. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1977. Т. 19. С. 701.
140. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* // *Коллоид. журн.* 1979. Т. 41. С. 141.
141. *Pogodina N. V., Lavrenko V. P., Srinivas S., Winter H. H.* // *Polymer.* 2001. V. 42. P. 9031.
142. *Koscher E., Fulchiron R.* // *Polymer.* 2002. V. 43. N. 25. P. 6931.
143. *Somani R. H., Yang L., Hsiao B. S., Truitwala H.* // *J. Macromol. Sci. Part B. Physics.* 2003. V. 42. P. 515.
144. *Watanabe K., Suzuki T., Masubushi Y., Tanigushi T., Takimoto J., Koyama K.* // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 5843.
145. *Coulon G., Castelein G., Sell C. G.* // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 95.
146. *Wu Ch.-M., Chen M., Karger-Kocsis J.* // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 4195.
147. *Купцов С. А., Ерина Н. А., Жорин В. А., Антипов Е. М., Прут Э. В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. С. 1692.
148. *Yamasaki Sh., Hikosaka M., Toda A., Wataoka I., Yamada K., Tagashira K.* // *J. Macromol. Sci. Part – B. Physics.* 2003. V. 42. P. 499.
149. *Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., Huneault M. A.* // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 217.
150. *Yoon W. J., Myung H. S., Kim B. C., Im S. S.* // *Polymer.* 2000. V. 41. P. 4933.
151. *Schoukens G.* // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 5637.
152. *Mahendrasingam A., Martin C., Fuller W., Blundell D. J., Oldman R. J., Harvie J. L., MacKerron D. H., Riekel C., Engstrom P.* // *Polymer.* 1999. V. 40. P. 5553.
153. *Watanabe K., Takahashi T., Takimoto J.-I., Koyama K.* // *J. Macromol. Sci. Part B. Physics.* 2003. V. 42. P. 1111.
154. *Abuzaina F. M., Fitz B. D., Andjelic S., Jamiolkowski D. D.* // *Polymer.* 2002. V. 43. P. 4699.
155. *Madbouly S. A., Ougizawa T.* // *J. Macromol. Sci. Part B. Physics.* 2003. V. 42. P. 269.
156. *Lellinger D., Floudas G., Alig I.* // *Polymer.* 2003. V. 44. P. 5759.
157. *Вишников С. А., Русинова Е. В., Сафронов А. П., Зарудко И. В., Надольский А. Л.* // *Высокомолек. соед. А.* 2000. Т. 42. С. 1397.
158. *Вишников С. А., Балашова М. И.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1998. Т. 30. С. 689.
159. *Вишников С. А., Русинова Е. В.* *Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем.* Екатеринбург : Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
160. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1996. Т. 38. С. 362 .
161. *Вишников С. А., Куличихин С. Г., Русинова Е. В.* // *Успехи химии.* 1998. Т. 67. С. 261.
162. *Русинова Е. В., Вишников С. А., Зарудко И. В.* // *Высокомолек. соед. А.* 1999. Т. 41. С. 1015.
163. *Вишников С. А., Сафронов А. П.* // *Высокомолек. соед. А.* 1986. Т. 28. С. 2516.
164. *Вишников С. А.* *Дис. ... д-ра. хим. Наук / МИТХТ. Москва, 1993.*
165. *Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A. J.* // *Macromolecules.* 1984. V. 17. P. 2656.
166. *Вишников С. А., Балашова М. И.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1988. Т. 30. С. 689.

167. Вишивков С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 662.
168. Русинова Е. В., Вишивков С. А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. С. 917.
169. Вишивков С. А., Русинова Е. В., Зарудко И. В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. С. 1419.
170. Русинова Е. В., Вишивков С. А., Зарудко И. В., Надольский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1611.
171. Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. С. 270.
172. Winsor P. A. // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. P. 376.
173. Silberberg A, Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. P. 450.
174. Silberberg A., Kuhn W. // J. Polym Sci. 1954. V. 13. P. 21.
175. Burkhardt F., Majer H, Kuhn K. // Helv. Chim. Acta. 1960. V. 43. P. 1192
176. Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. С. 245.
177. Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б., Крохина Л. С., Буканова Е. Ф. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. С. 539.
178. Сучков В. В., Попелло А. И. // Тез. докл. Всес. симп. по реол. Одесса, 1990. С. 193.
179. Fujioka K. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 717.
180. Dean W. // Polymer. 1992. V. 33. P. 4635.
181. Kuhn W., Majer H., Burkhardt F. // Helv. Chim. Acta. 1960. V. 43. P. 1208
182. Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 4369.
183. Fujioka K., Takebe T., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 717.
184. Nakatani A. J., Kim H., Takahashi Y., Han C. C. // Polym. Commun. 1989. V. 30. P. 143.
185. Schultz-Grunow F. // Rheol. Acta. 1958. V. 1. P. 289.
186. Link A., Lisenis M., Protzl B., Springer J. // Macromol. Chem. Makromol. Symp. 1992. V. 61. P. 358.
187. Макогон Б. П., Бондаренко Т. А., Кленин С. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. С. 820.
188. Малкин А. Я., Куличихин С. Г., Шамбилова Г. К. // Там же. Б. 1991. Т. 33. С. 228.
189. Barham P. J., Keller A. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 303.
190. Шамбилова Г. К. Дис. ... канд. хим. наук / МИТХТ. Москва, 1992
191. Вишивков С. А., Русинова Е. В., Дубчак В. Н., Зарубин Г. Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 844.
192. Вишивков С. А., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. С. 110.
193. Cuniberty C., Bianchi U. // Polymer. 1974. V. 15. P. 346.
194. Wolf B. A. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 615.
195. Wolf B. A. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 323.
196. Kramer-Lucas H., Schenck H., Wolf B. A. // Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 1613.
197. Schmidt J. R., Wolf B. A. // Colloid. Polym. Sci. 1979. V. 257. P. 1188.
198. Wolf B. A., Jend R. // Macromolecules. 1979. V. 12. P. 732.
199. Wolf B. A., Kramer-Lucas H. // J. Polym Sci. Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. P. 789.
200. Wolf B. A., Horst R. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1991. V. 32. P. 511.

201. Вишников С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. С. 98.
202. Vshivkov S. A., Rusinova E. V. // Proceedings of the 3 Int. Symp. Supercritical Fluids. Strasbourg, 1994. V. 3. P. 353.
203. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. // Структура макромолекул в растворах. М. : Наука, 1964.
204. Barham P. J., Keller A. // Colloid. Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 494.
205. Batzer H // Makromol. Chem. 1954. V. 12. P. 145.
206. Lodge A. S. // Polymer. 1961. V. 2. P. 195.
207. Peter S., Noetzel W. // Kolloid. Z. 1962. V. 183. P. 97.
208. Magla J. J., Larson R. G. // J. Non Newtonian Fluid Mech. 1988. V. 30. P. 1.
209. Peterlin A., Turner D. T., Philippoff W. // Kolloid. Z. 1965. V. 204. P. 21.
210. Cohen Y., Metzner A. B. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1425.
211. Ohnishi T. // J. Polym. Sci. 1962. V. 62. P. 542.
212. Matsuo T., Pavan A., Peterlin A., Turner D. T. // J. Colloid. Interface Sci. 1967. V. 24. P. 241.
213. Русинова Е. В. Дисс. ... канд. хим. наук. ИВС РАН. СПб., 1993.
214. Вишников С. А., Балашова М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30 С. 689.
215. Вишников С. А., Пастухова Л. А., Тумов Р. В. // Там же. А. 1989. Т. 31. С. 1408.
216. Ono K., Murakami K. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. P. 507.
217. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М. : Мир, 1979. Т. 2.
218. Тараканова Е. Е., Рябов А. В., Емельянов Д. Н. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. С. 786.
219. Chakrabarti S., Guillot D., Rondelez F. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. V. 27. P. 247.
220. Удра С. А., Мащенко В. И., Казарин Л. А., Герасимов В. И. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. С. 2125.

Глава 3

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М. : Химия, 1978.
2. Тагер А. А., Блинов В. С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 6. С. 1004.
3. Nishi T. // CRC Crit. Rev. Solid State and Mater. Sci. 1985. V. 12. № 4. P. 329.
4. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М. : Химия. 1980.
5. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев : Наукова думка: 1984.
6. Чалых А. Е., Герасимов В. К., Михайлов Ю. М. Диаграммы фазовых состояний полимерных систем. М. : Янус-К, 1998.
7. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. М. : Химия, 1979.
8. Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T. Polymer — Polymer Miscibility. N. Y. — London — Toronto — Sydney — San Francisco : Acad. Press. 1979.
9. Полимерные смеси / под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. М. : Мир, 1981.
10. Krause S. // Macromol. Sci.: Rev. Macromolec. Chem. 1972. C. V. 7. P. 251.
11. Кулезнев В. Н., Крохина Л. С. // Успехи химии. 1973. Т. 42. С. 1278.
12. McMaster L. P. // Macromolecules. 1973. V. 3. P. 760.
13. Patterson D., Robard A. // Macromolecules. 1978. V. 11. P. 690.

14. *Paul D. R., Barlow J. W.* // J. Macromol. Sci.: Rev. Macromol. Chem. 1980. C. V. 18. P. 109.
15. *Nishi T.* // J. Macromol. Sci.: Phys. 1980. V. 17. P. 517.
16. *Frenkel S.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 117.
17. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. А. Я. Малкина, С. П. Папкова. М.: Химия, 1980.
18. *Вишневков С. А., Русинова Е. В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2001.
19. *Вишневков С. А., Куличихин С. Г., Русинова Е. В.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 266.
20. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. С. 362.
21. *Вишневков С. А., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 1397.
22. *Мельникова О. Л., Кулезнев В. Н., Аулов В. А., Клыкова В. Д.* // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. С. 903.
23. *Кириллова Т. М., Тагер А. А., Френкель Р. Ш.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 1584.
24. *Адамова Л. В., Кириллова Т. Ю., Тагер А. А. и др.* // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 1362.
25. *Марей А. И., Сидорович Е. А.* // Механика полимеров. 1965. № 5. С. 85.
26. *Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б.* // Коллоид. ж. 1969. Т. 31. С. 245.
27. *Fujioka K.* // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 717.
28. *Dean W.* // Polymer. 1992. V. 33. P. 4635.
29. *Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T.* // J. Chem. Phys. 1988. V. 91. P. 4369.
30. *Takebe T., Hashimoto T.* // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 227.
31. *Nakatani A. J., Kim H., Takahashi G., Han C. C.* // Polym. Commun. 1989. V. 30. P. 143.
32. *Trask C. A., Roland C. M.* // Polym. Commun. 1988. V. 29. P. 332.
33. *Inone T., Ougizawa T.* // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1989. V. 26. P. 147.
34. *Ougizawa T., Inone T., Kammer H. W.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 2089.
35. *Wolf B. A., Blaum G.* // Ber. Bunsenges phys. Chem. 1977. Bd. 81. S. 991.
36. *Koningsveld R., Kleintjens L. A.* // Brit. Polym. J. 1977. V. 9. P. 212.
37. *Wolf B. A., Blaum G.* // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1977. № 61. P. 251.
38. *Onclin M. H., Kleintjens L. A., Koningsveld R.* // Brit. Polym. J. 1980. V. 12. P. 221.
39. *McIntyre D., Rounds N., Campos-Lopez E.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1969. V. 10. P. 531.
40. *Koningsveld R., Kleintjens L. A., Schoffeleers H. M.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 39. P. 1.
41. *Bohm G. G. A., Lucas K. R., Mayer W. G.* // Rubber Chem. Technol. 1977. V. 50. P. 714.
42. *Allen G., Gee G., Nicholson J. P.* // Polymer. 1961. V. 2. P. 8.
43. *Андреева В. М., Тюкова И. С., Тагер А. А. и др.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. С. 526.
44. *Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М.* // Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 893.
45. *Кириллова Т. И.* Дисс. ... к. х. н. Свердловск. 1983.

46. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е. и др. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. С. 2111.
47. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. // Успехи химии. 1982. Т. 60. С. 1733.
48. Wolf B. A., Schuch W. // Makromol. Chem. 1981. V. 182. P. 1801.
49. Wolf B. A., Blaum G. // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 2591.
50. Пестов С. С., Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. // Коллоид. ж. 1978. Т. 40. С. 705.
51. Чалых А. Е., Рубцов А. Е., Авгонов А. и др. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. С. 596.
52. Чалых А. Е., Авгонов А., Рубцов А. Е., Бессонова Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 297.
53. Rameau A., Lingelser J.-P., Gallot Y. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 413.
54. Roe R. J., Zin W. C. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1226.
55. Bates F. S., Dierker S. B., Wignall G. D. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1938.
56. Inone T., Ougizawa T. // Macromol Sci. — Chem. A. 1989. V. 26. P. 147.
57. Powers P. O. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1974. V. 15. P. 528.
58. Rostami Sh., Walsh D. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 315.
59. Tsai Fu-J., Torkelson M. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1026.
60. Leffingwell J., Thies C., Gertzman H. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1973. V. 14. P. 596.
61. Кулезнев В. Н., Чалых А. Е., Клыкова В. Д., Вершинин Л. В. // Коллоид. ж. 1985. Т. 47. С. 30.
62. Вишников С. А., Адамова Л. В., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. С. 1345.
63. Вишников С. А., Адамова Л. В., Русинова Е. В. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. С. 2185.
64. Русинова Е. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 40.
65. Древаль В. Е., Емельянов С. В., Шершнев В. А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. С. 1178.
66. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск : Наука, 1966.
67. Вишников С. А., Тюкова И. С., Русинова Е. В., Зарудко И. В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. С. 1048.
68. Кулезнев В. Н., Чалых А. Е., Клыкова В. Д., Вершинин Л. В. // Коллоидный журн. 1985. Т. 47. С. 30.
69. Клыкова В. Д., Чалых А. Е., Вершинин Л. В., Кулезнев В. Н. и др. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 724.
70. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 2647.
71. Чалых А. Е., Запорожская Е. А., Рубцов А. Е. и др. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 1218.
72. Герасимов В. К., Чалых А. Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. С. 5.
73. Чалых А. Е., Герасимов В. К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 63.

74. Hashimoto T., Izumitani T. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1985. V. 26. P. 66.
75. Hashimoto T., Izumitani T., Takenaka M. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 2293.
76. Wu R., Shaw M. T., Weiss R. A. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. P. 2914.
77. Wu R., Shaw M. T., Weiss R. A. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1991. V. 32. P. 513.
78. Matsuzaka K., Jinnai H., Koga T., Hashimoto T. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1146.
79. Bristow G. M. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 2. P. 120.
80. Allen G., Gee G., Nicholson J. P. // Polymer. 1960. V. 1. P. 56.
81. Lloyd D. R. // Polym. Eng. Sci. 1985. V. 25. P. 934.
82. Paxton T. R. // J. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 1499.
83. Paxton T. R. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 1501.
84. Lloyd D. R., Burns C. M., Narasimhan V. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. P. 299.
85. Weligan D. G., Burns C. M. // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 521.
86. Lloyd D. R., Burns C. M. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 593.
87. Lloyd D. R. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. P. 299.
88. Kruse R. L. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1974. V. 15. P. 271.
89. Rigler J. K., Muller L., Wolf B. A. // Angew. Makromol. Chem. 1978. Bd. 74. № 1180. S. 113.
90. Narasimhan V., Lloyd D. R., Burns C. M. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 749.
91. Van den Esker M. W. J., Vrij A. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 1943.
92. Inagaki H., Kawai S., Nakazawa A. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 3303.
93. Hashimoto T., Sasaki K., Kawai H. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2812.
94. Dobry A., Boyer-Kawenoki F. // J. Polym. Sci. 1947. V. 2. P. 93.
95. Вишников С. А., Русинова Е. В., Гурьев А. А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. С. 504.
96. Вишников С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. С. 912.
97. Русинова Е. В. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2006. Т. 49. Вып. 1. С. 96.
98. Русинова Е. В., Адамова Е. В., Вишников С. А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. С. 271.
99. Freeman P. J., Rowlinson I. S. // Polymer. 1960. V. 1. P. 20.
100. Kinsinger J. B., Ballard L. E. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. P. 879.
101. Болотникова Л. С., Самсонова Т. И., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. С. 235.
102. Андреева В. М., Аникеева А. А., Вишников С. А., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. С. 789.
103. Тагер А. А., Андреева В. М., Вишников С. А., Терентьева В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. С. 205.
104. Вишников С. А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 2523.
105. Wolf B. A., Кулезнев В. Н., Пожарнова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. С. 1212.
106. Lai A., Fuller G. G. // J. Rheology. 1996. V. 105. P. 5216.

107. *Lai A., Fuller G. G.* // J. Polym. Sci. B — Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 2461.
108. *Asakawa K., Hashimoto T.* // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 5216.
109. *Русинова Е. В.* // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. 2006. Т. 49. С. 48.
110. *Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б.* // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. С. 711.

Глава 4

1. *Di Marzio E. A., Guttman C. M.* // Macromolecules. 1970. V. 3. P. 131.
2. *Ver Strate G., Philippoff W.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 267.
3. *Вишивков С. А.* Дис. ... д-ра. хим. наук // МИТХТ. Москва, 1993.
4. *Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A. J.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2656.
5. *Wolf B. A.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 323.
6. *Вишивков С. А., Русинова Е. В.* Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2001.
7. *Wolf B. A.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 615.
8. *Вишивков С. А., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. С. 98.
9. *Rangel-Nafae C., Metzner A., Wissbrun K. F.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 1187.
10. *Marucci G., Sarti G.* // Chem. Eng. Sci. 1973. V. 28. P. 1053.
11. *Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A. J.* // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2656.
12. *Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я.* // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. С. 920.
13. *Flory P. J.* // Proc. Roy. Soc. (London). A. 1956. V. 234. P. 60.
14. *Barham P.* // J. Phys. Aspects Polym. Sci. Polym. Phys. Group Inst. Phys. Roy. Soc. Chem. 1989. P. 223.
15. *Mavrantzas V. G., Beris A. N.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1992. V. 33. P. 615.
16. *Onuki A.* // J. Phys. Soc. Jap. 1990. V. 59. P. 3423.
17. *Bhattacharjee S. M., Fredrickson G. H., Helfand E.* // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 3305.
18. *Flory P. J.* // J. Chem. Phys. 1947. V. 15. P. 397.
19. *Krigbaum W. R., Roe R. J.* // J. Polym. Sci. 1964. V. 46. P. 4391.
20. *Yeh G. S. Y., Hong K. Z., Krueger D. L.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 19. P. 298.
21. *Yeh G. S. Y.* // Rubber Chem. Technology. 1980. V. 50. P. 863.
22. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 141.
23. *Yeh G. S. Y., Hong K. Z.* // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. P. 395.
24. *Vshivkov S. A., Rusinova E. V.* // Polymer Science. A. 2000. V. 42. P. 699.
25. *Баранов В. Г.* // Хим. волокна. 1977. Т. 3. С. 14.
26. *Бресткин Ю. В., Френкель С. Я., Чубарова Е. В.* [и др.] // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. С. 506.
27. *Чубарова Е. В., Сударова Н. Н., Нестеров В. В.* // Там же. А. 1992. Т. 34. С. 151.
28. *Ting R. G., Little R. C.* // Nature Phys. Sci. 1978. V. 241. P. 42.
29. *Kim O. K., Little R. C., Patterson R. W.* // Nature. 1974. V. 250. P. 408.
30. *Васецкая Н. Г., Иоселевич В. А., Пилипенко В. Н.* Некоторые вопросы механики сплошной среды. М. : Химия, 1978.
31. *Ballauff M., Wolf B. A.* Thermodynamically Induced Shear Degradation. Polym. Phys. Berlin. 1988. V. 1. P. 1.

Глава 5

1. Mazich K. A., Carr S. H. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P.5511.
2. Bird R. B., Armstrong R., Hassager D. Dynamics of Polymeric Liquids. New York : Wiley, 1977.
3. Katsaros J. D., Malone M. F., Winter H. H. // Polym. Eng. Sci. 1986. V. 16. P. 83.
4. Katsaros J. D., Malone M. F., Winter H. H. // Polym. Eng. Sci. 1989. V. 29. P. 1434.
5. Wolf B. A. Reological Modelling Thermodynamical and Statistical Approaches. Lecture Notes in Physics. 1991. V. 381. P. 194.
6. Cheikh-Larbi F. B., Malone M. F., Winter H. H. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3532.
7. Hindawi J. A., Higgins J. S., Weiss R. A. // Polymer. 1992. V. 33. P. 2522.
8. Hindawi J., Higgins J. S., Galamhos A. F., Weiss R. A. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 670.
9. Mani S., Malone M. F., Winter H. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5671.
10. Mani S., Malone M. F., Winter H., Halary J. Z., Monnerie Z. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 5451.
11. Douglas J. F. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1468.
12. Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 351.
13. Hashimoto T., Jzunitani T., Takenaka M. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 2293.
14. Hashimoto T., Jzunitani T. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1985. V. 26. P. 66.
15. Wu R., Shaw M. T., Weiss R. A. // Am. Chem. Soc., Polym. Prepr. 1991. V. 32. P. 513.
16. Takanashi H., Matsuoka T., Ohta T., Fukumori K., Keorauchi T., Kamigaito O. // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 36. P. 1821.
17. Masao D., Akira O. // J. Phys. Sci. 1992. V. 2. P. 1631.
18. Organ S. J. // Polymer. 1994. V. 35. P. 86.
19. Khan M. B., Briscoe B., Richardson S. M. // Polym. Mast. Technol. Eng. 1994. V. 33. P. 295.
20. Bastide J., Buzier M., Boue F. Polymer Motions in Dense Systems. Proceedings in Physics. New York : Springer-Verlag. 1987. V. 29. P. 112.
21. Hindawi J. A., Higgins J. S. // 3rd Eur. Symp. Polym. Blends. London, 1990.
22. Wu R., Shaw M. T., Weiss R. A. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. P. 2914.
23. Dront J. K. G. // Int. J. Thermophysics. 1994. V. 15. P. 1157.
24. Fernandez M. L., Higgins J. S., Richardson S. M. // Polymer. 1995. V. 36. P. 931.
25. Jackson C. L., Barnes K. A., Morrison F. A., Mays J. W., Nakatani A. J., Han C. C. // Macromolecules. 1995. V. 28. P. 713.
26. Han C. C. // Polym. Prepr. 1994. V. 37. P. 58.
27. Kumar-Sanat K. // Mol. Phys. 1994. V. 81. P. 867.
28. Organ S. J. // Polymer. 1994. V. 35. P. 86.
29. Khan M. B., Briscoe B., Richardson S. M. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1994. V. 33. P. 295.
30. Купцов С. А., Ерина Н. А., Минина О. Д., Жорин В. А., Прут Э. В., Антипов Е. М. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 529.
31. Li J., Shanks R. A., Long Y. // Polymer. 2001. V. 42. P. 1941.

32. *Li J., Shanks R. A., Long G.* // J. Appl. Polymer Sci. 2003. V. 87. P. 1179.
33. *Li J., Shanks R. A., Olley R. H., Greenway G. R.* // Polymer. 2001. V. 42. P. 7685.
34. *Wang Y., Na B., Fu Q., Men Y.* // Polymer. 2004. V. 45. P. 207.
35. *Lazo N. D. B., Scott C. E.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 5469.
36. *Keroack D., Zhao Y., Prud'homme R. E.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 243.
37. *Deyrail Y., Folchiron R., Cassagnau P.* // Polymer. 2002. V. 43. P. 3311.
38. *Купцов С. А., Жорин В. А., Ерина Н. А., Минаева О. Д., Прут Э. В., Антипов Е. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. С. 150.
39. *Русинова Е. В., Вишневков С. А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. С. 823.
40. *Вишневков С. А., Русинова Е. В.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. С. 9.
41. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* Термодинамика растворов и смесей полимеров. Киев : Наукова думка, 1984.
42. *Папков С. П.* Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М. : Химия, 1971.
43. *Вишневков С. А., Русинова Е. В.* Фазовые переходы в растворах полимеров, вызванные механическим полем. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2001.
44. *Вишневков С. А., Русинова Е. В., Сафронов А. П., Зарудко И. В., Надольский А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 1397.
45. *Liberman S. A., A. de S. Gomes, Maschi E. M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1984. V. 22. P. 2809.
46. *Чалых А. Е., Дементьева О. В., Герасимов В. К.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. С. 518.
47. *Pedemonte E., Polleri V., Tarturro A., Cimmino S., Martuscelly S.* // Polymer. 1994. V. 35. P. 3278.
48. *Cimmiho S., Martuscelly E., Silvestre C., Canetti M., C. de Lalla, Seves A.* // J. Polym. Sci. B. 1989. V. 27. P. 1781.
49. *Li X., Hsu S.L.* // J. Polym. Sci. B. 1984. V. 22. P. 1331.
50. *Baldrian J., Horky M., Sikora A., Steinhart M., Vlcek P., Amenitsch H., Bernstorff S.* // Polymer. 1999. V. 40. P. 439.
51. *Wang M., Braun H.-G., Meyer E.* // Polymer. 2003. V. 43. P. 5015.
52. *Привалко В. П., Липатов Ю. С., Петренко К. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. С. 2062.
53. *Нестеров А. Е., Горичко В. В., Мужев В. В., Липатов Ю. С.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. С. 296.
54. *Шилов В. В., Близнюк В. Н., Могилевский Л. Ю.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 30. С. 722.
55. *Karasz F. E.* // Kem. Ind. 1988. V. 37. P. 347.
56. *Бурдин А. Б., Тагер А. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. С. 850.
57. *Суворова А. И., Тюкова И. С., Хасанова А. Х., Надольский А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 35.
58. *Бессонова Н. П., Данчинов С. К., Шибанов Ю. Д.* // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. С. 1125.
59. *Neiro S. M. S., Dragunski D. C., Rubira A. F., Muniz E. C.* // European Polymer J. 2000. V. 36. P. 583.

60. Русинова Е. В., Вишников С. А., Зарудко И. В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 1015.
61. Вишников С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 41. С. 662.
62. Русинова Е. В., Вишников С. А., Зарудко И. В., Надольский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1611.
63. Munoz E., Calahorra E., Cortazar M., Santamaria A. // Polymer Bulletin. 1982. V. 7. P. 295.
64. Chen X., Sun Z., Yin J., An L. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5669.
65. Суворова А. И., Тюкова И. С., Бурдин А. Б., Меренкова Е. А., Солдатова Е. Е., Мамаева И. В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. С. 1034.
66. Brochard-Wyart F., de Gennes P.-G. // C. R. Acad. Sci. 1981. V. 292. P. 293.
67. Brereten M. G., Vilgis T. A., Boue F. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 4051.
68. Lyngaae-Jorgenson J., Sondergaard K. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 351.
69. Sanchez J. C. // Polymer Blends / Ed. by Paul D. R., Newman S. New York : Acad. Press., 1978. V. 1. Ch. 3.
70. Wolf B. A. Rheological modeling thermodynamical and statistical approaches: lecture notes on physics. 1991. V. 381. P. 194.
71. Вишников С. А., Куличихин С. Г., Русинова Е. В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 261.
72. Treloar L. R. G. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1976. V. 351. P. 301.
73. Kammer H. W. // Acta Polymerica. 1991. B. 42. S. 571.
74. Kammer H. W., Kummerloewe C., Kressler J., Melior J. P. // Polymer. 1991. V. 32. P. 1488.
75. Janeschitz-Kriegl H. // Adv. Polym. Sci. 1969. V. 6. P. 170.
76. Marucci G. // Trans. Soc. Rheol. 1972. V. 16. P. 321.
77. Flory P. J. // Disc. Faraday Soc. 1970. V. 49. P. 7.
78. Вишников С. А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 1991.
79. Horst R., Wolf B. A. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5291.
80. Horst R., Wolf B. A. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 5676.
81. Graessly W. W. // Adv. Polym. Sci. 1964. V. 16. P. 1.
82. Rouse P. E. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1272.
83. Schuch H. // Rheol. Acta. 1988. V. 27. P. 384.
84. Douglas J. F. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 1468.
85. Pistoors N., Binder K. // Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Fachausschluss Polymerphysik. Berlin. 1987.
86. Bhattacharjee S. M., Fredrickson G. H., Helfand E. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 3305.
87. Helfand E., Fredrickson G. H. // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 62. P. 2468.
88. De Gennes P.-G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaka. Cornell. Univ. Press. 1979.
89. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. М. Высшая школа. 1988.
90. Ver Strate G., Philippoff W. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. 1974. V. 12. P. 267.

91. Wolf B. A. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 323.

Глава 6

1. Graham T. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1861. V. 151. P. 183.
2. Graham T. // J. Chem. Soc. Lond. 1864. V. 17. P. 318.
3. Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O. // Polymer Gels and Networks. 1993. V. 1. P. 5.
4. Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М. : Химия, 1974.
5. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л. : Химия, 1990.
6. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М. : Химия, 1978.
7. Tanaka T. Gels // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering / ed. A. Klingsberg, R. Piccininni. N. Y. : John Wiley Sons, 1987. V. 7.
8. Tanaka T., Chirokava E. // Kobunci. 1986. V. 35. P. 236.
9. Frenkel J. // Acta Physicochimica. URSS. 1938. V. 9. P. 235.
10. Frenkel J. // Rubber Chem. Technol. 1940. V. 13. P. 264.
11. Flory P. J., Rehner J. Jr. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 521.
12. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 108.
13. Neuburger N. A., Eichinger B. E. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 3060.
14. Horkay F., Nagy M. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1982. V. 109. P. 415.
15. Horkay F., Zrinyi M. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1983. V. 114. P. 261.
16. Rehage G. // Berichte Bunsen Gesellschaft phys. Chem. 1977. Bd. 81. S. 969.
17. Rehage G. // Koll. Z. Z. Polym. 1964. Bd. 199. S. 1.
18. Rehage G. // Ibid. 1964. Bd. 196. S. 97.
19. Borchard W. // Progr. Colloid. Polymer Sci. 1975. V. 57. P. 39.
20. Кленин В. И. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1985. Ч. 1. С. 152.
21. Horkay F., Hecht A. M., Geissler E. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 2706.
22. Flory P. J. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. P. 96.
23. Hermans J. J. // J. Polymer Sci. 1962. V. 59. P. 191.
24. Flory P. J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 5720.
25. Queslel J. P. // Rubber Chem. Technol. 1984. V. 57. P. 145.
26. Gottlib M., Gaylord R. G. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2024.
27. McKenna G. B., Flynn K. M., Chen Y. // Polymer. 1990. V. 31. P. 1937.
28. Gnanou Y., Hild G., Rempp P. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1662.
29. Freed K. F., Pesci A. J. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 4048.
30. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М. : Мир, 1982.
31. Zrinyi M., Horkay F. // Polym. Bull. 1980. V. 3. P. 665.
32. Horkay F., Zrinyi M. // Polym. Bull. 1981. V. 4. P. 361.
33. Khohlov A. R. // Polymer. 1980. V. 21. P. 376.
34. Borchard W. // Colloid Polymer Sci. 1992. V. 271. P. 1.
35. Hecht A.-M., Horkay F., Geissler E., Zrinyi M. // Polymer Commun. 1990. V. 31. P. 53.
36. Tanaka T. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 820.
37. Katayama S., Akiga A. // Polymer Appl. 1988. V. 31. P. 530.
38. Airokawa Y. // High Polymer Jap. 1988. V. 37. P. 738.
39. Zrinyi M., Horkay F. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2805.
40. Hirotsu S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. P. 427.

41. *Hirasa O., Morishita Y., Onomura R., Achijo H.* // Кобунси Рембунсю. 1989. V. 46. P. 661.
42. *Tanaka T., Fillmore D., Sun Sh.-T., Nishio I., Swislow G., Shah A.* // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 1636.
43. *Hirokawa Y., Tanaka T., Katayama S.* Microbial Adhesion and Aggregation. B. : Springer — Verlag, 1984.
44. *Ohmine I., Tanaka T.* // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. P. 5725.
45. *Ricka J., Tanaka T.* // Macromolecules. 1985. V. 18. P. 83.
46. *Havsky M., Hrouz J., Ulbrich K.* // Polymer Bull. 1982. V. 7. P. 107.
47. *Havsky M., Hrouz J., Bouchal K.* // Polymer Bull. 1985. V. 14. P. 301.
48. *Hrouz J., Havsky M.* // Polymer Bull. 1984. V. 12. P. 515.
49. *Katayama S., Kazama S., Yoshioka H.* // J. Phys. Chem. V. 96. P. 2023.
50. *Inomata H., Goto Sh., Otake K., Saito Sh.* // Langmuir. 1992. V. 8. P. 87.
51. *Стародубцев С. Г., Рябина В. Р.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. С. 224.
52. *Стародубцев С. Г., Рябина В. Р.* // Там же. А. 1987. Т. 29. С. 2281.
53. *Василевская В. В., Рябина В. А., Стародубцев С. Г., Хохлов А. В.* // Там же. А. 1989. Т. 31. С. 713.
54. *Hira T., Nemoto H., Sukumoda A., Suzuki T., Hayashi S., Hirai M.* // 4-th SPSJ Int. Polym. Conf. New Dev. Polym. Sci. and Technol., Yokohama : Prepr. Tokyo, 1992. P. 420.
55. *Doi M., Matsumoto M., Hirise J.* // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 5504.
56. *Hirotsu Sh.* // Jap. J. Appl. Phys. 1985. Pt. 1. P. 396.
57. *Крючков Ф. А.* // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. С. 1024.
58. *Hochbarg A., Tanaka T., Nicoli D.* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 217.
59. *Vshivkov S. A., Rakov K. V.* // Book Abstr. V Bratislava Int. Conf. 1988. P. 73.
60. *Вишневков С. А.* Дисс. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ, 1993.
61. *Вишневков С. А., Раков К. В., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. С. 618.
62. *Вишневков С. А., Русинова Е. В., Зарудко И. В.* // Там же. А. 1997. Т. 39. С. 1043.
63. *Kato E.* // Kobunshi Ronbunshu. 1989. V. 46. P. 643.
64. *Flory P. J.* Principles of polymer chemistry. Ithaka. N. Y. : Cornell. Univ. Press, 1953.
65. *Соловьев М. Е., Ивашиковская Т. К., Иржак В. И.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. С. 216.
66. *Соловьев М. Е., Ивашиковская Т. К., Иржак В. И.* // Там же. Б. 1990. Т. 31. С. 510.
67. *Marchetti M., Prager S., Cussler E. L.* // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 1760.
68. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М. : Мир, 1973.
69. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М. : Мир, 1979.
70. *Морозова Э. В.* // Метастабильные фазовые состояния — теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск : УрО АН СССР, 1989. С. 36.
71. *Андронов В. М.* // Там же. С. 99.
72. *Haller W.* // Koll. Z. 1931. Bd. 56. S. 257.
73. *Tanaka T., Hocker L. O., Benedek G. B.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 5115.
74. *Tanaka T., Ishivata S., Ishimoto C.* // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. P. 771.

75. *Такака Т.* // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. P. 761.
76. *Русинова Е. В.* Дисс. ... канд. хим. наук. СПб. : ИВС РАН, 1993.
77. *Вшивков С. А., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 2531.
78. *Такака Т., Fillmore D. J.* // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1214.
79. *Такака Т.* // Physica. A. 1986. V. 140. P. 261.
80. *Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1987.
81. *Flory P. J., Rehner J. Jr.* // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. P. 412.
82. *Borchard W.* // Ber. Bunsen Gesellschaft. phys. Chem. 1977. Bd. 81. S. 989.
83. *Буда Н. М.* // Материалы конф. молодых ученых. Львов, 1984. С. 14.
84. *Кузьминский А. С., Сурдутович Л. И., Губеладзе К. М., Тихонова Л. В.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 2217.
85. *Трипор А.* Введение в науку о полимерах. М. : Мир, 1973.
86. *Свистков А. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. С. 2405.
87. *Свистков А. С.* // Там же. Б. 1986. Т. 28. С. 542.
88. *Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Крючков В. Н.* // Там же. Б. 1986. Т. 28. С. 890.
89. *Ельяшевич А. М., Ладыжинский И. Я.* // Там же. Б. 1985. Т. 27. С. 137.
90. *Волинский А. Л., Ярышева Л. М., Уколова Е. М.* [и др.] // Там же. А. 1987. Т. 29. С. 2614.
91. *Вшивков С. А., Лубягин М. Н.* // Там же. Б. 1986. Т. 28. С. 621.
92. *Вшивков С. А., Лубягин М. Н.* // Там же. А. 1988. Т. 30. С. 1182.
93. *Френкель С. Я., Ельяшевич Г. К., Панов Ю. М.* Концентрированные растворы полимеров / под ред. З. А. Роговина. М. : Химия, 1970.
94. *Пригожин И., Дефей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск. : Наука, 1966.
95. *Hosokawa H., Nakata M., Dobashi T., Kaneko M.* // Reports Progr. Polymer Phys. Jap. 1980. V. 23. P. 13.
96. *Schulz G. V., Lechner M.* // J. Polymer Sci. A2. 1970. V. 8. P. 1885.
97. *Адамова Л. В.* Дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск : Урал. гос. ун-т, 1973.
98. *Лотменцев Ю. М., Плешаков Д. В.* // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. С. 824.
99. *Лотменцев Ю. М., Синев В. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. С. 454.
100. *Годовский Ю. К., Волегова И. А., Валецкая Л. А.* [и др.] // Там же А. 1988. Т. 30. С. 359.
101. *Гроховская Т. Е., Луковкин Г. М., Волинский А. Л., Бакеев Н. Ф.* // Там же. А. 1989. Т. 31. С. 1887.
102. *Папков В. С., Годовский Ю. К., Свистунов В. С., Жданов А. А.* // А. 1989. Т. 31. С. 1577.
103. *Hirotsu Sh.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 3949.

Глава 7

1. *Тагер А. А.* Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург. Изд-во Урал. ун-та, 1993.
2. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск. Наука, 1966.
3. *Kiepen F, Borchard W.* // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1784.

4. *Lechner M. D.* // *Bunsenges phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 992.
5. *Wolf B. A., G. Blaum.* // *Macromol. Chem.* 1976. V. 177. P. 1073.
6. *Hosokawa H., Nakata M., Dobashi T., Kaneko M.* // *Rep. Progr. Polymer Phys. Jap.* 1980. V. 23. P. 13.
7. *Ham I., Bolen M., Hughes J.* // *J. Polymer Sci.* 1962. V. 57. P. 25.
8. *Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M.* // *Polymer.* 1975. V. 16. P. 445.
9. *Ishizawa M., Kuwahara N., Nakata M., Nagayama W., Kaneko M.* // *Macromolecules.* 1978. V. 11. P. 871.
10. *Hitachi K., Nose T.* // *Rep. Progr. Polym. Phys. Jap.* 1981. V. 24. P. 29.
11. *Schulz G. V., Lechner M. D.* // *J. Polym. Sci. A2.* 1970. V. 8. P. 1885.
12. *Hammel G. L., Schulz G. V., Lechner M. D.* // *Europ. Polym. J.* 1979. V. 15. P. 209.
13. *Скрипов В. П., Файзуллин М. З.* Фазовые переходы кристалл — жидкость — пар. М. : Физматлит, 2003.
14. *Ehrlich P., Kurpen J. J.* // *J. Polym. Sci. A.* 1963. V. 1. P. 3217.
15. *Allen G., Baker C.H.* // *Polymer.* 1965. V. 6. P. 181.
16. *Zeman L., Patterson D.* // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 1214.
17. *Myrat C. D., Rowlinson J. S.* // *Polymer.* 1965. V. 6. P. 645.
18. *Maderek E., Schulz G. V., Wolf B. A.* // *Europ. Polymer J.* 1983. V. 19. P. 963.
19. *Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M.* // *Polymer.* 1976. V. 17. P. 685.
20. *Saeki C., Kuwahara M.* // *Macromolecules.* 1976. V. 9. P. 101.
21. *Zeman L., Biros J., Delmas G., Patterson D.* // *J. Phys. Chem.* 1972. V. 76. P. 1206.
22. *Gaeckle D., Patterson D.* // *Macromolecules.* 1972. V. 5. P. 136.
23. *Rostami S., Walsh D. J.* // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. P. 315.
24. *Weisheng L., Maciej R.* // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1992. V. 33. P. 422.
25. *Иовлева М. М., Бандурян С. И., Кульбачинский В. А., Меликов В. Ю., Чуди-ков С. М., Панков С. П.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1989. Т. 31. С. 243.
26. *Kojima J., Takenaka M., Nakayama Y., Hashimoto T.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 1048.
27. *Kojima J., Takenaka M., Nakayama Y., Hashimoto T.* // *Polymer.* 2005. V. 46. P. 1078.
28. *Liu K., Kiran E.* // *Macromolecules.* 2001. V. 34. P. 3060.
29. *Kumar S. K.* // *Macromolecules.* 2000. V. 33. P. 5285.
30. *Kuboto K., Ogino K.* // *Polymer.* 1979. V. 20. P. 175.
31. *Imre A., Van Hook W. A.* // *Chem. Soc. Rev.* 1978. V. 27. P. 117.
32. *Imre A., Van Hook W. A.* // *J. Polymer Sci. B.* 1997. V. 35. P. 1251.
33. *Fisher J.C.* // *J. Appl. Phys.* 1948. V. 19. P. 1062.

Глава 8

1. *Debye P., Debye P. P., Jr.* in *The Collected Papers of Peter J. W. Debye.* Inter-science, New York, 1954. P. 697.
2. *Reich S., Gordon J. M.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* 1979. V. 17. P. 371.
3. *Toth W. J., Tobolsky A. V.* // *J. Polym. Sci.: Polymer Letters.* 1970. V. 8. P. 531.
4. *Stamatoff J. B.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1972. V. 16. P. 137.
5. *Iizuka E.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1969. V. 175. P. 457.

6. Iizuka E., Keira T., Wada A. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1973. V. 23. P. 13.
7. Toyoshima Y., Minami N., Sukigara M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. V. 35. P. 325.
8. Patel D. L., DuPre D. B. // J. Polym. Sci.: Polymer Lett. Ed. 1979. V. 17. P. 299.
9. Тальрозе Р. В., Шибаев В. П., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. С. 2467.
10. Шибаев В. П., Костромин С. Г., Тальрозе Р. В., Платэ Н. А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 1147.
11. Aikava Y., Minami N., Sukigara M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 70. P. 115.

Часть III

Глава 1

1. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М. : Химия, 1977.
2. Жидкие кристаллы / под ред. С. И. Жданова. — М. : Химия, 1979.
3. Сонин А. С. Введение в физику жидких кристаллов. М. : Наука, 1983.
4. Жидкокристаллический порядок в полимерах / под ред. А. Блюмштейна. М. : Мир, 1981.
5. Андропов В. В., Барматов Е. Б., Шибаев В. П., Филиппов А. П. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. С. 1111.
6. Барматов Е. Б., Медведев А. В., Иванов С. А., Барматова М. В., Шибаев В. П. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. С. 468.

Глава 2

1. Жидкокристаллические полимеры / под ред. Н. А. Платэ. М. : Химия, 1988.
2. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М. : Химия, 1977.
3. Вишневков С. А. Фазовые превращения и структура жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2011.
4. Onsager L. // N. Y. Acad. Sci. 1949. V. 51. P. 627.
5. Flory P. J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. P. 73–89.
6. Miller W. G., Wu C. C., Wee E. L., Santee G. L., Rai J. H., Gaebel K. G. // Pure and Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 37.
7. Иовлева М. М., Папков С. П., Милькова Л. П., Калмыкова В. Д., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И. // Высокомолек. соед., Б. 1976. Т. 18. С. 830.
8. Соколова Т. С., Ефимова С. Г., Волохина А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. // Высокомолек. соед., А. 1973. Т. 15. С. 2501.
9. Papkov S. P., Kulichikhin V. G., Kalmykova V. D., Malkin A. Ya. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1974. Vol. 12. P. 1753.
10. Sasaki S., Tokuma K., Uematsu I. // Polymer Bulletin. 1983. V. 10. P. 539.
11. Nakajima A., Hirai T., Hayashi T. // Polymer Bulletin. 1978. Vol. 1. P. 143.
12. Kiss G., Porter R. S. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1977. Vol. 18. P. 185.
13. Лукашова Н. В., Волохина А. В., Папков С. П. // Высокомолек. соед. В. 1978. Т. 20. С. 151.
14. Коневец В. И., Андреева В. М., Тагер А. А., Еришова И. А., Колесникова Е. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 959.

15. *Aharoni Sh. M., Walsh E. K.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1979. Vol. 17. P. 321.
16. *Иовлева М. М., Бандурян С. И.* // Высокомолек. соед. 2010. Т. 52. P. 2033.
17. *Куличихин В. Г., Голова Л. Г.* // Химия древесины. 1985. № 3. С. 9.
18. *Zugenmaier P., Vogt U.* // Macromolek Chem. 1983. Bd. 194. S. 1749.
19. *Werbowsij R., Gray D.* // Macromolecules. 1980. Vol. 13. P. 261.
20. *Conio G., Bianchi E., Ciferri A., Tealdi A., Aden M. A.* // Macromolecules. 1983. Vol. 16. P. 1264.
21. *Fried F., Gilli J. M., Sixou P.* // Mol. Cryst. Liquid Cryst. 1983. Vol. 98. P. 209.
22. *Волкова Л. А., Куценко Л. И., Кулакова О. М., Мельцер Ю. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. С. 27.
23. *Вишников С. А., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. С. 237.
24. *Вишников С. А., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. С. 1141.
25. *Вишников С. А., Галяс А. Г.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. С. 78.
26. *Вишников С. А., Русинова Е. В.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып 3. С. 10.
27. *Русинова Е. В., Вишников С. А.* // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып 3. С. 17.
28. *Вишников С. А., Русинова Е. В., Куценко Л. И.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. С. 1136.
29. *Вишников С. А., Адамова Л. В., Русинова Е. В., Сафронов А. П., Древаль В. Е., Галяс А. Г.* // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. С. 867.
30. *Вишников С. А., Русинова Е. В., Куценко Л. И.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. С. 916.
31. *Русинова Е. В., Вишников С. А., Алексеева М. С.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. С. 354.
32. *Вишников С. А., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. С. 1591.
33. *Вишников С. А., Русинова Е. В., Куценко Л. И., Галяс А. Г.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. С. 1582.
34. *Вишников С. А., Русинова Е. В.* // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. С. 1741.
35. *Вишников С. А., Русинова Е. В., Кудреватых Н. В., Галяс А. Г., Алексеева М. С., Кузнецов Д. К.* // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. С. 1870.
36. *Справочник химика. Л. : Химия, 1966. Т. 1.*
37. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М. : Мир, 1984.
38. *Werbowsij R. S., Gray D. G.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1976. Vol. 34. P. 97.
39. *Werbowsij R. S., Gray D. G.* // Polym. Prepr. 1979. Vol. 20. P. 102.
40. *Werbowsij R. S., Gray D. G.* // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 69.
41. *Werbowsij R. S., Gray D. G.* // Amer. Chem. Soc. Polymer Prepr. 1979. V. 20. P. 102.
42. *Fortin S., Charlet G.* // Macromolecules. 1989. Vol. 22. P. 2286.
43. *Chiba R., Ito M., Nishio Y.* // Polym. J. 2010. Vol. 42. P. 232.
44. *Nishio Y., Chiba R., Miyashita Y., Oshima K., Miyajima T., Kimura N., Suzuki H.* // Polymer J. 2002. V. 34. P. 149.
45. *Ryotarou C., Yoshiyuki N.* // Macromolecules. 2003. V. 36. P. 1706.

46. Guido S. // *Macromolecules* 1995. V. 28. P. 4530.
47. Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J. A. // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 4623.
48. Furusawa K., Tagawa T. // *Colloid and Polymer Sci.* 1985. V. 263. P. 353.
49. Suto S., Nishibory W., Kudo K., Karasawa M. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1989. V. 37. P. 737.
50. Lu X., Hu Z., Schwartz J. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. P. 9164.
51. Bergman R., Sundelof Z. O. // *Eur. Polymer J.* 1977. V. 13. P. 881.
52. Белоусов В. П., Панов М. Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л. : Химия, 1983.
53. Kagemoto A., Tada K., Baba Y., Fujishiro R. // *Rep. Progr. Polym. Phys. Japan.* 1970. V. 13. P. 43.
54. Nystrom B., Bergman R. // *Eur. Polym. J.* 1978. V. 14. P. 431.
55. Тагер А. А., Сафронов А. П., Березюк Е. А., Галаев И. Ю. // *Высокомолек. соед. Б.* 1991. Т. 32. С. 572.
56. Taylor L. D., Cerankowski L. D. // *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* 1975. V. 13. P. 2551.

Глава 3

1. Heller W., Bhathagar H. L., Nakagaki M. // *J. Chem. Phys.* 1962. V. 36. P. 1163.
2. Helle W., Pangonis W. L. // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 26. P. 498.
3. Heller W. // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 2700.
4. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов : Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1977.
5. Коневец В. И., Андреева В. М., Тагер А. А. // *Высокомолек. соед. А.* 1985. Т. 27. С. 959.
6. Ван Кревелен А. В. Свойства и химическое строение полимеров. М. : Химия, 1976.
7. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е. Справочник по химии полимеров. Киев : Наукова думка, 1971.
8. Энциклопедия полимеров. М. : Советская энциклопедия, 1972. Т. 1–3.
9. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М. : Наука, 1964.
10. Куличихин В. Г., Голова Л. К. // *Химия древесины.* 1985. № 3. С. 9.
11. Трошенкова С. В., Сашина Е. С., Новоселов Н. П., Арндт К. Ф. // *Журнал общей химии*, 2010. Т. 80. С. 479.
12. Schulz L., Seger B., Buchard W. // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. P. 2008.
13. Kuhn W., Moser P. // *Makromolek. Chem.* 1961. Bd. 44–46. S. 71.
14. Sharples A., Swinton F. L. // *J. Polymer Sci.* 1961. V. 50. P. 53.
15. Zugenmaier P., Vogt U. // *Macromolek Chem.* 1983. Bd. 194. S. 1749.
16. Волкова Л. А., Куценко Л. И., Кулакова О. М., Мельцер Ю. А. // *Высокомолек. соед. Б.* 1986. Т. 28. С. 27.
17. Шубаев В. П., Екаева И. В. // *Высокомолек. соед. А.* 1987. Т. 29. С. 2647.
18. Werbowyj R. S., Gray D. G. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1976. Vol. 34. P. 97.

19. Шалтыко Л. Г., Шепелевский А. А., Френкель С. Я. // Молекул. биология. 1968. Т. 2. С. 29.
20. Гинзбург Б. М., Сыромятникова Т. А., Френкель С. Я., Власов Т. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Шабсельс Б. М., Иванова Р. А. // Высокомолек. соед., Б. 1985. Т. 27. С. 747.
21. Tsujita Y., Yamanaka I., Takaziwa A. // Polym. J. 1979. V. 11. P. 749.
22. Гинзбург Б. М., Шепелевский А. А. // Высокомолек. соед. 1997. Т. 39. С. 1905.
23. Moore W. R., Tidswell B. M. // Makromol. Chem. 1965. Bd 81. S 1–13.
24. Moore W. R. // J. Polymer Sci. C. 1967. P. 571.
25. Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J. A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. P. 4624.
26. Schulz G. V. // Z. phys. Chem. 1939. A. V. 184. P. 1.

Глава 4

1. Yang J. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 8. P. 1783–1788.
2. Yang J. T. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. № 15. P. 3902–3907.
3. Hermans J., Jr. // J. Coll. Sci. 1962. V. 17. № 5. P. 638–648.
4. Куличихин В. Г., Платонов В. А., Коган Е. Г. [и др.] // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. С. 2224.
5. Папков С. П., Куличихин В. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М. : Химия, 1977.
6. Vshivkov S. A., Rusinova E. V. // Polymer Science. A. 2008. Vol. 50. P. 135.
7. Бельникевич Н. Г., Болотникова Л. С., Куценко Л. И. [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. Б. 1985. Т. 27. С. 332.
8. Wolf B. A., Кулезнев В. Н., Пожарнова Н. А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 14. С. 1212.
9. Вишивков С. А., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. С. 917.
10. Abe A., Flory P. J. // Macromolecules. 1978. V. 11. P. 1122.
11. Тагер А. А. Физико-химия полимеров / под ред А. А. Аскадского. М. : Научный мир, 2007.

Глава 5

1. Папков С. П., Куличихин С. Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М. : Химия, 1977.
2. Сибирев А. Л., Ермилов Д. В., Козлова Н. Б. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. Иваново. 2003. С. 55.
3. Кольцов А. И., Рот Х. [и др.] // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 507.
4. Кольцов А. И., Бельникевич Н. Г., Грибанов А. В., Папков С. П., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. С. 645.
5. Кольцов А. И., Капралова В. М. [и др.] // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. С. 1765.
6. Отмахова О. А., Сычева Т. И. [и др.] // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. С. 1455.
7. Meuer R. B. // Appl. Phys. Lett. 1968. Vol. 14. P. 208.
8. de Gennes P. G. // Solid State Comm. 1968. Vol. 6. P. 163.
9. Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. М. : Мир, 1980.
10. Iizuka E. // Polymer J. 1973. Vol. 4. P. 401.

11. *Duke R. W., DuPre D. B.* // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60. P. 2759.
12. *Duke R. W., DuPre D. B.* // J. Chem Phys. 1975. Vol. 63. P. 143.
13. *Duke R. W., DuPre D. B., Hines W. A., Samulski E. T.* // J. Am. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. P. 3094.
14. *DuPre D. B., Duke R. W., Hines W. A., Samulski E. T.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977. Vol. 40. P. 247.
15. *Patel D. L., DuPre D. B.* // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1979. Vol. 53. P. 323.
16. *Miller W. G., Wu C. C., Wee E. L., Santee G. L., Rai J. H., Goebel K. D.* // Pure Appl. Chem. 1974. Vol. 38. P. 37.

Часть IV

1. *Алексеев В. Ф.* // Журн. рус. физ.- хим. о-ва. 1877. Т. 9. С. 208.
2. *Shultz A. R., Flory P. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 4760.
3. *Rehage G., Moller D., Ernst O.* // Makromol. Chem. 1965. Bd. 88. S. 252.
4. *Koningseveld R., Staverman J.* // J. Polym. Sci. 1967. C. V. 16. P. 1775.
5. *Вишивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б.* // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. С. 25.
6. *Flory P. J.* // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 660; 1942. V. 10. P. 51.
7. *Smolders C. A., van Aartsen J. J., Soonborg A.* // Koll. Z. Z. Polym. 1971. Bd. 243. S. 14.
8. *Emmerik R. T., Smolders C. F.* // J. Polymer Sci. 1972. C. V. 38. P. 73.
9. *Тагер А. А., Вишивков С. А., Андреева В. М., Тарасова Р. Н.* // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. С. 592.
10. *Тагер А. А., Вишивков С. А., Приданникова Н. А.* // Там же. 1979. Т. 21. А. С. 666.
11. *Kantrotrowitz A.* // J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 1 097.
12. *Никанорова Н. И., Бакеев Н. Ф., Факиров С. Х., Каргин В. А.* // Высокомолек. соед. 1969. Т. 11 А. С. 219.
13. *Тагер А. А., Вишивков С. А., Андреева В. М., Секачева Т. В.* // Высокомолек. соед. 1974. Т. 16 А. С. 9.
14. *Вишивков С. А.* // Высокомолек. соед. 1986. Т. 28 А. С. 2601.
15. *Stein R. S., Misra A., Guasa T.* // Pure Appl. Chem. 1979. V. 49. P. 915.
16. *Chu B., Schoenes J., Fischer I.* // J. Polymer Sci. 1963. V. 3. P. 118.
17. *Скрипов В. П., Колпаков Ю. Д.* // Оптика и спектроскопия. 1965. Т. 19. С. 392, 616.
18. *Эскин В. Е.* Рассеяние света растворами полимеров. М. : Наука, 1970.
19. *Вишивков С. А.* Фазовое равновесие и структура растворов некоторых аморфных и кристаллических полимеров. Дис. канд. хим. наук. Свердловск, 1978.
20. *Тагер А. А., Андреева В. М., Вишивков С. А., Терентьева В. П.* // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. С. 205.
21. *Тагер А. А., Андреева В. М., Vshivkov S. A., Tjukova I. S.* // J. Polym. Sci.: Polym. Symp. 1977. V. 61. P. 283.
22. *Van den Esker M. W. J., Vrij A.* // J. Polymer Sci: Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 1943.

23. *Debye P.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. P. 680.
24. *Derham W. K., Goldsbrough J., Gordon M.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 97.
25. *Gordon M., Irvin P., Kennedy J. W.* // J. Polymer Sci. : Polym. Symp. 1977. V. 61. P. 199.
26. *Кленин В. И., Прозорова Л. В., Жиздок Б. И.* // Высокомолек. соед. 1974. Т. 16 А. С. 1665.
27. *Тимофеева Г. Н., Аверьянова В. М., Кленин В. И.* // Высокомолек. соед. 1977. Т. 19 Б. С. 7.
28. *Elias H. G.* // Makromol. Chem. 1959. Bd. 33. S. 140; 1961. Bd. 50. S. 1.
29. *Napper D. R.* // Polymer. 1969. V. 10. P. 181.
30. *Cornet C. F., van Ballegooijen H.* // Polymer. 1966. V. 7. P. 293.
31. *Talamin G., Vidoto G.* // Makromol. Chem. 1967. Bd. 110. S. 111.
32. *Rehage G.* // Kunststoffe. 1963. Bd. 1. S. 603.
33. *Тагер А. А., Вшивков С. А., Поляк О. Э.* // Высокомолек. соед. 1962. Т. 24 А. С. 661.
34. *Вшивков С. А., Исакова И. И.* // Там же. 1986. Т. 28 А. С. 2488.
35. *Адамский П.* // Там же. 1970. Т. 12 А. С. 2770.
36. *Адамский П.* Структура и свойства полимерных материалов. Рига: Зинатне, 1979.
37. *Чалых А. Е.* Физико-химические методы исследования полимеров. М. : Знание. 1975. Сер. Химия. № 8. С. 30.
38. *Чалых А. Е.* // Высокомолек. соед. 1975. Т. 17 А. С. 2603.
39. *Андреева В. М., Тагер А. А., Коневец В. К.* [и др.] // Там же. 1979. Т. 21 А. С. 2229.
40. *Тагер А. А., Лирова Б. И., Смолянский А. Л., Пломадил Л. А.* // Там же. 1975. Т. 17 Б. С. 61.
41. *Готлиб Ю. Я., Лифшиц М. И., Шевелев В. А.* // Там же. 1975. Т. 17А. С. 1360.
42. *Маклаков А. И., Чеиборисова Л. Я.* // Докл. АН СССР. 1965. Т. 165. С. 868.
43. *Александрова Т. А., Вассерман А. М., Коварский А. Л., Тагер А. А.* // Высокомолек. соед. 1976. Т. 18 Б. С. 326.
44. *Александрова Т. А., Вассерман А. М., Тагер А. А.* // Там же. 1977. Т. 19 А. С. 137.
45. *Бурштейн Л. А., Малиновская В. П., Бубнова Л. П.* // Там же. 1979. Т. 21 Б. С. 663.
46. *Семенченко В. К., Азимов М.* // Журн. физ. химии. 1956. Т. 30. С. 1821.
47. *Jacobs D. T., Greer B. C.* // Phys. Rev. Amer. Chem. Phys. 1981. V. 24. P. 2075.
48. *Кричевский И. Р., Заханова Н. Е., Левинзон Л. Р.* // Докл. АН СССР. 1954. Т. 94. С. 509.
49. *Панина И. И., Аверьянова В. К.* // Исследования в области электрохимии и физической химии полимеров. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1975. С. 48 // Высокомолек. соед. 1979. Т. 21 Б. С. 502.
50. *Mussig B., Wochnowski H.* // Angew. Makromol. Chem. 1982. V. 104. P. 203.
51. *Wolf B. A., Maderek E.* // Polymer Bull. 1983. V. 10. P. 458.
52. *Лопаткин Я. М.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. С. 713.
53. *Friedlander J.* // Z. phys. Chem. 1901. Bd. 38. S. 385.
54. *Семенченко В. К., Зорин Е. Л.* // Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. С. 331.

55. *Debye P., Chu P., Woermann D.* // J. Polymer Sci. 1963. V. A 1. P. 249.
56. *Тагер А. А., Древаль В. Е., Хабарова К. П.* // Высокомолек. соедин. 1964. Т. 6. А. С. 1593.
57. *Вишивков С. А., Тагер А. А., Беньковский А. Д.* // Там же. 1978. Т. 20. Б. С. 603.
58. *Вишивков С. А., Сафронов А. П.* // Там же. 1986. Т. 28. А. С. 2516.
59. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. А. Я. Малкина, С. П. Папкова. М. : Химия, 1980.
60. *Малкин А. Я., Куличихин С. Г.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 141.
61. *Вишивков С. А., Пастухова Л. А., Титов Р. В.* // Высокомолек. соедин. 1989. Т. 31 А. С. 1408.
62. *Вишивков С. А., Балашова М. И.* // Там же. 1968. Т. 30 Б. С. 689.
63. *Fox T. G., Flory P. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1909, 1915.
64. *Hernandes-Fuendes I., Prolongo M. G.* // Europ. Polym J. 1979. V. 15. P. 571.
65. *Похваленский Е. Д., Дмитриева Т. С.* Процессы структурообразования в растворах и гелях полимеров: Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1971.
66. *Konovalov D. P.* // Ann. Phys. 1903. V. 10. P. 360.
67. *Малкин А. Я., Чалых А. Е.* Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М. : Химия, 1979.
68. *Маклаков А. И., Скирда В. Д., Серебренникова Т. А.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 288. С. 922.
69. *Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф.* Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1987.
70. *Нестеров А. Е., Липатов Ю. С.* Обращенная газовая хроматография в термодинамике полимеров. Киев : Наук. думка, 1976.
71. *Scholte Th. G., Koningsveld R.* // Koll. Z.Z. Polym. 1967. Bd. 218. S. 58.
72. *Коновалов Д. П.* // Журн. рус. физ.-хим. о-ва. 1902. Т. 34. С. 738.
73. *McIntyre D., O'Mara J. H., Konouck B. G.* // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 3498.
74. *Папков С. П.* Равновесие фаз в системе полимер — растворитель. М. : Химия, 1981.
75. *Щукин Е. Д., Федосеева Н. П., Коганова Л. А.* // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. С. 123.
76. *Рабинович И. И., Пугачевич А.* // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 2525.
77. *Кулезнев В. Н., Крохина Л. С., Догадкин Б. А.* // Коллоид. журн. 1969, Т. 31. С. 853.
78. *Nose T., Shinozaki K., Van Tan T.* // Contemp. Topics Polymer Sci. 1980. V. 4. P. 789.
79. *Shinosaki K., Abe M., Nose T.* // Repts Progr. Polymer Phys. Jap. 1980. V. 23. P. 35; Polymer. 1982. V. 23. P. 722.
80. *Головин В. А., Лотменцев Ю. М., Шнеерсон Р. И.* // Высокомолек. соедин. 1975. Т. 17 А. С. 2351.
81. *Ван Кревелен Д. Б.* Свойства и химическое строение полимеров. М. : Химия, 1976.
82. *Тагер А. А.* Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
83. *Демченко М. Д., Федоров М. А.* // Высокомолек. соедин. 1984. Т. 26 Б. С. 459.

84. Чердабаев А. М., Цванкин Д. Я. // Высокомолек. соед. 1977, Т. 19 А. С. 1237.
85. Мельниченко Ю. Б., Шилов В. В., Липатов Ю. С. [и др.] Там же. 1987. Т. 29 А. С. 1554.
86. Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Polymer. 1973. V. 14. P. 415.
87. Baznaye A., Huglin M. B. // Polymer. 1979. V. 20. P. 44.
88. Outer P., Carr C. I., Zimm B. H. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 830.
89. Sotobayashi H., Ueberreiter K. // J. Polymer Sci. 1964.V. 2 А. P. 1257.
90. Inagaki H., Kawai S., Nakazawa A. // J. Polymer Sct. 1963. V. 1 А. P. 3303.
91. Krigbaum W. R., Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5254.
92. Bianchi U., Pedemonte E., Rossi C. // Makromol. Chem. 1966. V. 92. P. 114.
93. Kuwahara N., Miyake Y., Kaneko M., Furuichi J. // Repts Progr. Polymer Phys. Jap. 1962. V. 5. P. 1.
94. Kuwahara N., Kaneko M., Miyake Y. // Repts Progr. Polymer Phys. Jap. 1963. V. 6. P. 5.
95. Kuwahara N., Kaneko M. // Makromol. Chem. 1965. Bd. 82. S. 205.
96. Овчинников Е. Ю., Мосеева Е. М., Шихаревич Л. Б., Макушин В. И. Термодинамика органических соединений // Горьк. гос. ун-т. Горький, 1982. С. 114.
97. Суворова А. И., Андреева В. М., Иканина Т. В. [и др.] // Высокомолек. соед. 1980. Т. 22 Б. С. 910.

Заключение

1. Папков С. П. Физикохимические основы переработки растворов полимеров. М. : Химия, 1971.
2. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / под ред. А. Я. Малкина, С. П. Папкина. М. : Химия, 1980.
3. Бартенев Г. М., Френкель С. Я. Физика полимеров. Л. : Химия, 1990.
4. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными молекулами. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1995.
5. Вишиков С. А., Русинова Е. В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2001.
6. Вишиков С. А. Фазовые превращения и структура жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2001.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ЧАСТЬ I. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОЛИМЕРАХ	7
Глава 1. Основные понятия и способы получения полимеров	8
1.1. Основные понятия	8
1.2. Способы получения полимеров	9
Глава 2. Физико-химические свойства полимеров	12
2.1. Гибкость цепи полимера	12
2.2. Релаксационные состояния и деформационные свойства аморфных и кристаллических полимеров	13
ЧАСТЬ II. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С АМОРФНЫМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ РАЗДЕЛЕНИЕМ ФАЗ	15
Глава 1. Общие вопросы фазового равновесия	16
1.1. Виды фазовых диаграмм систем «полимер — растворитель»	19
1.2. Влияние размеров и формы молекул растворителя на фазовые переходы в растворах полимеров	25
1.3. Классификация фазовых переходов	31
Глава 2. Фазовые переходы в растворах полимеров, индуцированные механическим полем	33
2.1. Динамическое структурообразование в растворах полимеров	33
2.2. Фазовые переходы в расплавах и растворах кристаллических полимеров, вызванные механическим полем	37
2.2.1. Фазовые и структурные переходы в деформируемых расплавах	37
2.2.2. Фазовые и структурные переходы в деформируемых растворах кристаллизующихся полимеров	40
2.3. Влияние деформирования на фазовые переходы в растворах аморфных полимеров	43
2.4. Фазовые переходы в деформируемых гелеобразующих системах	49
Глава 3. Совместимость компонентов каучуксодержащих смесей и растворов в статических условиях и в механическом поле	51
3.1. Фазовые диаграммы смесей каучуков в статических условиях	51
3.2. Фазовые переходы в деформируемых смесях каучуков	55
3.3. Фазовые переходы в системах «полимер-1 — полимер-2 — растворитель»	56
Глава 4. Теоретическое обоснование фазового разделения растворов, вызванного механическим полем	64
4.1. Аморфное расслаивание	64
4.2. Кристаллическое разделение фаз	67
Глава 5. Фазовые переходы в смесях полимеров, вызванные механическим полем	72
5.1. Экспериментальные данные	72
5.1.1. Системы с аморфным разделением фаз	72
5.1.2. Системы с кристаллическим разделением фаз	74

5.2. Теоретические представления	82
Глава 6. Фазовые переходы в гелях сшитых полимеров-неэлектролитов, вызванные механическим полем	91
6.1. Фазовые диаграммы химических гелей	92
6.2. Пульсирующий механизм фазового распада гелей	96
6.3. Влияние деформирования на термодинамическую устойчивость и фазовые переходы гелей полимеров	99
Глава 7. Влияние внешнего давления на фазовое поведение полимерных систем	106
7.1. Влияние давления на растворимость аморфных веществ	106
7.2. Влияние давления на растворимость кристаллических веществ	107
7.3. Влияние давления на критические температуры растворения	107
7.4. Влияние отрицательного давления на фазовые переходы в растворах полимеров	112
ЧАСТЬ III. ФАЗОВЫЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ	113
Глава 1. Жидкокристаллическое состояние веществ	114
Глава 2. Фазовые диаграммы растворов жесткоцепных полимеров	125
2.1. Влияние молекулярной массы полимера на фазовые жидкокристаллические переходы в системах «эфир целлюлозы — растворители»	132
2.2. Влияние химического строения полимера на фазовые жидкокристаллические переходы	133
2.3. Влияние природы растворителя на фазовые жидкокристаллические переходы	136
2.4. Фазовые переходы в водных растворах гидроксипропилцеллюлозы ...	139
Глава 3. Самосборка наноразмерных молекул в растворах эфиров целлюлозы	142
3.1. Самоорганизация макромолекул в растворах жесткоцепных полимеров	142
3.2. Влияние магнитного поля на размеры супрамолекулярных частиц в растворах производных целлюлозы	149
3.3. Расчет числа макромолекул в надмолекулярных частицах системы «цианэтилцеллюлоза — ДМАА»	151
Глава 4. Фазовые переходы и структура жидкокристаллических систем в механическом поле	158
Глава 5. Фазовые переходы и структура жидкокристаллических систем в магнитном поле	168
5.1. Влияние магнитного поля на поведение жидкокристаллических систем	168
5.2. Фазовые переходы и структура растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле	171
5.3. Влияние напряженности магнитного поля	177
5.4. Влияние концентрации полимера	178

5.5. Энергия магнитного поля, запасаемая растворами, и температуры фазовых переходов	181
ЧАСТЬ IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ, ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРИТИЧЕСКИХ И θ-ТЕМПЕРАТУР	185
Глава 1. Методы, основанные на измерении оптических характеристик	187
1.1. Метод точек помутнения	187
1.2. Метод светорассеяния под большими углами	190
1.3. Метод критической опалесценции	192
1.4. Метод импульсивного индукционного светорассеяния	193
1.5. Измерение оптической плотности и мутности систем	194
1.6. Метод турбидиметрического титрования	194
1.7. Рефрактометрический метод	195
1.8. Интерференционный микрометод	196
1.9. Метод поляризационной микроскопии	197
Глава 2. Спектроскопические методы	198
2.1. Метод инфракрасной спектроскопии	198
2.2. Метод импульсного ЯМР	198
2.3. Метод парамагнитного зонда	199
2.4. Метод спиновой метки	200
2.5. Диэлектрический метод	200
Глава 3. Теплофизические методы	201
3.1. Дилатометрический метод	201
3.2. Методы ДТА и ДСК	201
Глава 4. Методы, фиксирующие массоперенос компонентов	202
4.1. Вискозиметрические методы	202
4.2. Диффузионный метод	203
4.3. Метод обращенной газовой хроматографии	203
4.4. Метод центрифугирования	204
4.5. Метод определения составов и отношения объемов сосуществующих фаз	204
Глава 5. Термодинамические методы	206
5.1. Метод определения вторых вириальных коэффициентов	206
5.2. Метод ограниченного набухания	206
5.3. Определение межфазной поверхностной энергии	206
5.4. Определение упругости пара	207
5.5. Определение параметров растворимости	207
5.6. Метод динамической осмометрии	208
Глава 6. Метод температурной дифрактометрии и метод рассеяния нейтронов	209
Глава 7. Результаты исследования фазового равновесия растворов полимеров, полученные различными методами	210
СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	220
ЛИТЕРАТУРА	227