



Сергей Вшивков

# **Фазовые переходы и структура полимерных систем**



**LAMBERT**  
Academic Publishing

**Сергей Вшивков**

**Фазовые переходы и структура полимерных систем**

**Сергей Вшивков**

**Фазовые переходы и структура  
полимерных систем**

**LAP LAMBERT Academic Publishing RU**

## **Imprint**

Any brand names and product names mentioned in this book are subject to trademark, brand or patent protection and are trademarks or registered trademarks of their respective holders. The use of brand names, product names, common names, trade names, product descriptions etc. even without a particular marking in this work is in no way to be construed to mean that such names may be regarded as unrestricted in respect of trademark and brand protection legislation and could thus be used by anyone.

Cover image: [www.ingimage.com](http://www.ingimage.com)

Publisher:

LAP LAMBERT Academic Publishing

is a trademark of

International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

17 Meldrum Street, Beau Bassin 71504, Mauritius

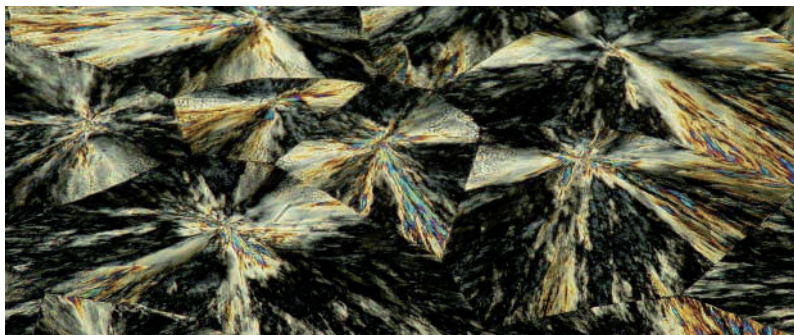
Printed at: see last page

Copyright © Сергей Вшивков

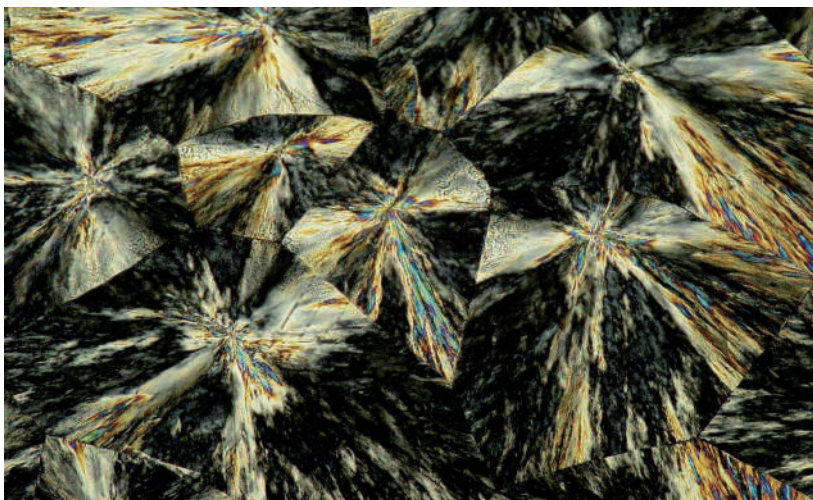
Copyright © 2017 International Book Market Service Ltd., member of OmniScriptum Publishing Group

All rights reserved. Beau Bassin 2017

**С.А. Вшивков**



## **ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**



**С.А. Вшивков**

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ**

Монография

2018

Обобщены и проанализированы результаты исследований фазовых переходов в полимерных системах. Рассмотрены системы с аморфным и кристаллическим разделением фаз, а также с жидкокристаллическими переходами. Описывается влияние внешних полей (механического, магнитного, электрического) на фазовые переходы и структуру растворов и смесей полимеров.

Рецензенты:

Зубарев А.Ю., доктор физико – математических наук, профессор Уральского федерального университета

Бурындин В.Г., доктор химических наук, профессор Уральского государственного лесотехнического университета

## **СОДЕРЖАНИЕ**

<b>Предисловие</b> .....	7
--------------------------	---

<b>ЧАСТЬ ПЕРВАЯ</b> .....	8
---------------------------	---

### **ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РАСТВОРАХ, СМЕСЯХ И ГЕЛЯХ**

#### **ПОЛИМЕРОВ**

#### **Глава 1. Общие вопросы фазового равновесия**

<b>полимерных систем</b> .....	8
--------------------------------	---

1.1. Классификация фазовых переходов.....	9
---	---

1.2. Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель .....	10
--	----

1.3. Влияние размеров и формы молекул растворителя на фазовые переходы.....	21
--	----

1.4. Влияние осадителей на фазовое равновесие растворов полимеров вблизи верхних и нижних критических температур растворения.....	27
--	----

1.5. Результаты исследований фазовых переходов полимерных систем, выполненных на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского университета.....	31
---	----

<b>Глава 2. Фазовые переходы растворов полимеров в механическом поле</b> .....	40
--	----

2.1. Фазовые переходы в расплавах и растворах кристаллических полимеров .....	40
--	----

2.1.1. Фазовые переходы в расплавах.....	40
--	----

2.1.2. Фазовые переходы в растворах кристаллизующихся полимеров.....	43
---	----

2.2. Фазовые переходы в растворах аморфных полимеров.....	47
---	----

2.3. Фазовые переходы в гелеобразующих системах.....	55
--	----

2.4. Термодинамические параметры взаимодействия между компонентами деформируемых растворов полимеров .....	56
---	----

2.4.1. Системы с кристаллическим разделением фаз.....	58
---	----

2.4.2. Системы с аморфным расслаиванием.....	62
--	----

<b>Глава 3. Фазовые переходы каучуксодержащих систем</b> .....	65
--	----

3.1. Фазовые диаграммы смесей каучуков в статических условиях.....	65
--	----

3.2. Фазовые переходы в деформируемых смесях каучуков.....	72
--	----

3.3. Фазовые переходы в системах полимер – полимер – растворитель.....	72
--	----

3.3.1. Фазовые диаграммы систем в статических условиях.....	72
---	----

3.3.2. Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей каучуков.....	75
--	----

#### **Глава 4. Теоретическое обоснование фазовых переходов**

<b>растворов полимеров в механическом поле</b> .....	81
--	----

4.1. Системы с аморфным расслаиванием.....	81
--	----



4.2. Системы с кристаллическим разделением фаз.....	85
<b>Глава 5. Фазовые переходы смесей полимеров в механическом поле.....</b>	<b>91</b>
5.1. Экспериментальные данные.....	91
5.1.1. Системы с аморфным расслаиванием.....	91
5.1.2. Системы с кристаллическим разделением фаз.....	93
5.2. Теоретическое обоснование влияния деформирования на фазовые переходы.....	103
<b>Глава 6. Фазовые переходы в гелях полимеров, вызванные механическим полем.....</b>	<b>114</b>
6.1. Фазовые диаграммы.....	115
6.2. Механизм фазового распада гелей.....	120
6.3. Влияние деформирования на фазовые переходы в гелях полимеров.....	124
<b>Глава 7. Влияние внешнего давления на фазовые диаграммы полимерных систем.....</b>	<b>132</b>
7.1. Влияние давления на растворимость аморфных веществ.....	132
7.2. Влияние давления на растворимость кристаллических веществ.....	132
7.3. Влияние давления на критические температуры полимерных систем.....	133
7.4. Влияние отрицательного давления на фазовое поведение растворов полимеров.....	138
<b>Глава 8. Фазовые и структурные переходы полимерных систем в электрическом поле.....</b>	<b>140</b>
<b>Глава 9. Фазовые переходы растворов кристаллических полимеров в магнитном поле.....</b>	<b>143</b>
9.1. Теория фазовых переходов полимерных систем в магнитном поле.....	146
9.2. Фазовые диаграммы систем с кристаллическим разделением фаз.....	148
<b>ЧАСТЬ ВТОРАЯ</b>	
<b>ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ.....</b>	<b>154</b>
<b>Глава 1. Жидкокристаллическое состояние веществ.....</b>	<b>154</b>
<b>Глава 2. Фазовые диаграммы жидкокристаллических растворов полимеров.....</b>	<b>163</b>
2.1. Влияние молекулярной массы полимера на фазовые диаграммы растворов эфиров целлюлозы.....	170
2.2. Влияние химического строения молекул полимера на жидкокристаллические переходы.....	174

2.3. Влияние химического строения молекул растворителя на жидкокристаллические переходы.....	180
<b>Глава 3. Фазовые переходы жидкокристаллических систем в механическом поле.....</b>	<b>186</b>
<b>Глава 4. Фазовые переходы жидкокристаллических систем в магнитном поле.....</b>	<b>197</b>
4.1. Влияние магнитного поля на фазовые диаграммы.....	197
4.2. Фазовые переходы и структура растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле.....	201
4.3. Влияние напряженности магнитного поля на фазовые переходы.....	210
4.4. Влияние концентрации полимера на фазовые переходы.....	213
4.5. Энергия магнитного поля, запасаемая растворами .....	216
<b>Заключение.....</b>	<b>220</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>225</b>
<b>Сокращения и условные обозначения.....</b>	<b>251</b>

## Предисловие

«Теория производит тем большее впечатление, чем проще ее предпосылки, чем разнообразнее предметы, которые она связывает и чем шире область ее применения. Отсюда глубокое впечатление, которое произвела на меня классическая термодинамика. Это единственная теория общего содержания, относительно которой я убежден, что в рамках применимости ее основных понятий она никогда не будет опровергнута» (Эйнштейн А. Собр. науч. трудов М.: Наука, 1967. Т. 4). Эти слова Эйнштейна остаются актуальными и сегодня.

Термодинамику спасают от застоя следующие факторы:

1 – огромный выбор объектов для исследования. В мире постоянно синтезируются новые полимеры, создаются новые полимерные композиции, которые являются объектами исследования.

2 – открываемые новые, неизвестные ранее явления, которые можно изучать методами термодинамики.

Одним из важных разделов термодинамики являются фазовые равновесия, фазовые переходы систем. Именно фазовые диаграммы дают полную информацию о взаимной растворимости компонентов в широком диапазоне составов и температур. По термодинамике издано много книг и обзоров [1–38] (см. также список литературы к главе 1). В России последними работами в этой области являются монографии В.И. Кленына «Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами» (Изд-во Саратовского ун-та) и С.А. Вшивкова «Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях» (Изд-во Лань, Санкт-Петербург). С уходом из жизни Папкова С.П., Тагер А.А., Френкеля С.Я., Липатова Ю.С., Кулезнева В.Н. число публикаций в России по этой тематике сократилось. Уменьшается число «чисто термодинамических» конференций. Это, к сожалению, приводит к постепенному снижению уровня термодинамических знаний в среде физико – химиков, работающих в области полимеров. Поэтому издание новых учебных пособий, монографий на эту тему представляется необходимым.

Автор благодарен рецензентам д.ф.-м.н., профессору А.Ю. Зубареву и д.х.н., профессору В.Г. Бурындину за внимательное прочтение рукописи и высказанные ценные замечания.

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### Фазовые переходы в растворах, смесях и гелях полимеров

#### Глава 1. Общие вопросы фазового равновесия полимерных систем

##### 1.1. Классификация фазовых переходов

Растворы полимеров подчиняются правилу фаз Гиббса [1], 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  $\Delta H$ . Так как  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ , то, очевидно, скачком изменяется и внутренняя энергия. 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:

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

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.

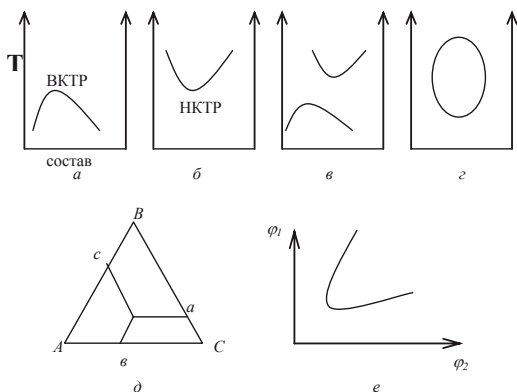
## 1.2. Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель

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. 1.1, а). 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. 1.1, б). В этом случае расслаивание однофазной системы происходит при нагревании, т.е. наблюдается нижняя критическая температура растворения (НКТР). Известны системы, имеющие обе КТР (рис. 1.1, в, г).

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, 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 ( $T_{\phi}$ ) является бинодалью.

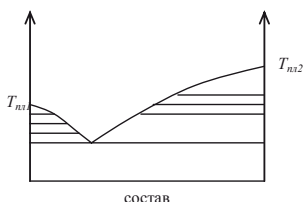


**Рис. 1.1**

Диаграммы состояния систем жидкость – жидкость  
(пояснения в тексте)

Другой способ выражения фазового равновесия трехкомпонентных систем заключается в построении зависимости концентрации компонента  $1(\varphi_1)$  от концентрации компонента  $2(\varphi_2)$  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 Д.И. 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 систем жидкость - жидкость характеризуется следующими термодинамическими соотношениями:

$$[\partial \mu_i / \partial x_i]_{P,T} = [\partial^2 \mu_i / \partial x_i^2]_{P,T} = 0$$

$$[\partial^3 \mu_i / \partial x_i^3]_{P,T} > 0$$

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

Согласно Пригожину и Дефею [15],

для ВКТР

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

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

$$h^E > 0, s^E > 0,$$

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.

Эти неравенства 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 высказано 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 бинадали является равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах:

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

Внутри бинадали 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 ( $\omega_i$  – 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.

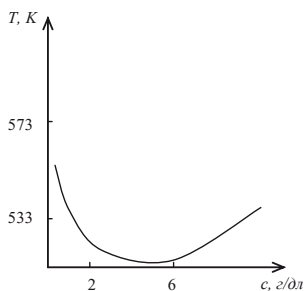
Наличие метастабильной и лабильной областей предопределяет возможность двух механизмов распада однофазной системы: нуклеофильного, или зародышевого (между бинодалью и спинодалью), и спинодального (внутри спинодали).

При нуклеации 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.

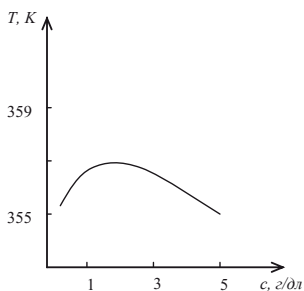
При спинодальном распаде возникновение новых фаз протекает за счет любых флуктуаций, не обязательно достигающих критического размера. В этом случае растет не линейный размер флуктуаций, а их амплитуда, т.е. величина отклонения концентрации от исходного значения. Распад заканчивается, как и в случае нуклеации, 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.

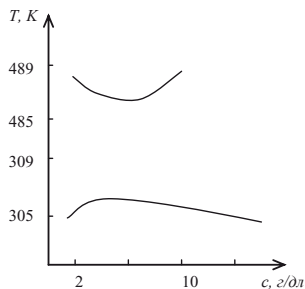
На рис. 1.3 – 1.9 приведены экспериментальные пограничные кривые некоторых систем полимер – растворитель с жидкостным и кристаллическим разделением фаз. Для растворов полимеров бинодали всегда резко асимметричны и критические концентрации малы, что обусловлено большим различием в размерах молекул смешиваемых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



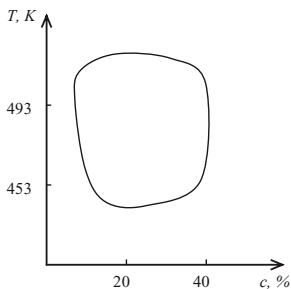
**Рис. 1.3**  
 Диаграмма состояния  
 системы полистирол  
 ( $M_w=3,3 \cdot 10^6$ ) – бензол [46]



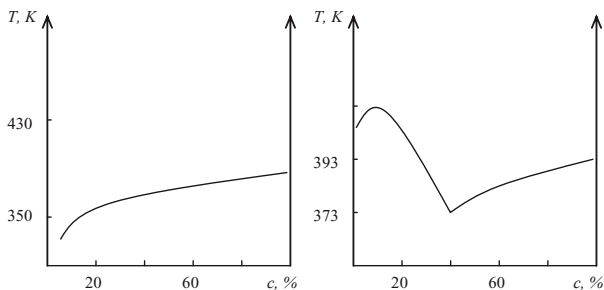
**Рис. 1.4**  
 Диаграмма состояния  
 системы ПММА  
 ( $M_w=9,9 \cdot 10^4$ ) – бутанол [47]



**Рис. 1.5.**  
 Диаграмма состояния  
 системы полистирол  
 ( $M_w=3,3 \cdot 10^6$ ) – циклогексан  
 [48]

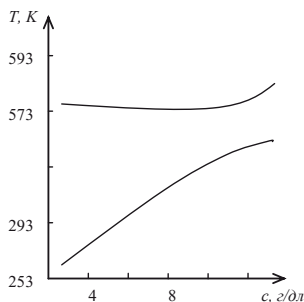


**Рис. 1.6.**  
 Диаграмма состояния  
 системы полиэтилен – вода  
 [49]



**Рис. 1.7**  
 Диаграмма состояния  
 системы ПЭ ( $M_{\eta}=2,3 \cdot 10^5$ ) –  
 п-ксилол [50]

**Рис. 1.8**  
 Диаграмма состояния  
 системы ПЭ – амилацетат  
 [51]



**Рис. 1.9**  
 Диаграмма состояния системы изотактический ПС ( $M_w=4,0 \cdot 10^5$ ) – толуол [52]

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]. 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 –

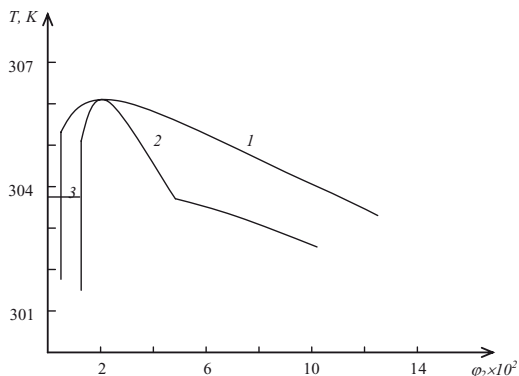
Хаггинса [60, 61], в 1949 г. теоретически предсказал, что с увеличением полимолекулярности полимера значения критической концентрации должны возрастать. В работах [61 – 63] было показано, что для полимолекулярных систем на правой ветви пограничной кривой появляется точка перегиба, которая отвечает истинной 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]:

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

где  $\theta$  - температура – критическая температура растворения полимера бесконечно большой  $M$ ,  $K$  – постоянная величина для данной системы полимер – растворитель.

При  $\theta$  - температуре (в  $\theta$  - 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 качества растворителя. Впервые на возможность резкого уменьшения размеров макромолекул полимера в разбавленном растворе при температурах ниже  $\theta$  - температуры указано в работе [66]. Позднее этой проблеме были посвящены как теоретические [67 – 77], так и экспериментальные [78 – 88] работы. На рис.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**

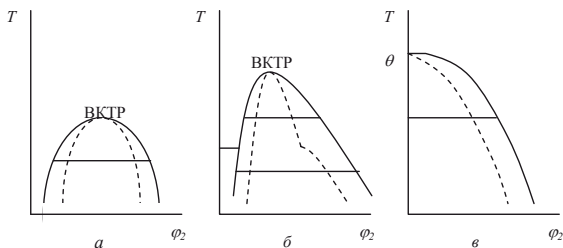
Фазовая диаграмма системы ПС ( $M_w=3,3 \cdot 10^6$ ) – циклогексан:

1 – бинодаль, определенная методом точек помутнения и по соотношению объемов и концентраций сосуществующих фаз;

2 – спинодаль, определённая методом светорассеяния;

3 – пограничная кривая, определённая калориметрическим методом [88]

Коллапс полимерной цепи, происходящий при одной и той же температуре независимо от концентрации раствора, наблюдается в данной системе при 303.86 K в диапазоне концентраций  $0 < \varphi_2 < 5,5 \cdot 10^{-3}$ . 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.



**Рис. 1.11**

Фазовые диаграммы систем полимер – растворитель:

а –  $M = 10^3$  – а –  $M = 10^4$ , б –  $M = 10^6 - 10^7$ , в –  $M \rightarrow \infty$  (пояснения в тексте)

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. 1.11, а). Для растворов полимера с  $M \sim 10^3 - 10^4$  (рис. 1.11, а) 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 температуры коллапса цепей нода соединяет точки, которым соответствуют разбавленный раствор глобул и концентрированный раствор полимера (рис. 1.11, б). Для растворов полимера бесконечно большой  $M$  критическая концентрация стремится к нулю (рис. 1.11, в) и нода соединяет точки, которым соответствуют чистый растворитель и концентрированный раствор полимера.

В 1956 г. Флори [89] предложил теоретическую диаграмму для системы жесткоцепный полимер – растворитель в координатах  $\chi - \varphi_2$  ( $\varphi_2$  – 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 -  $\gamma$  - бензил - L - глутамат (ПБГ) – диметилформамид/метанол [90], поли - п - бензамид – диметилацетамид - LiCl [91], ПБГ – диоксан [92]. Диаграммы состояния растворов полимеров с жидкокристаллическим разделением фаз приведены в монографиях [93, 94].

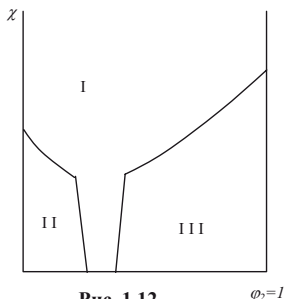
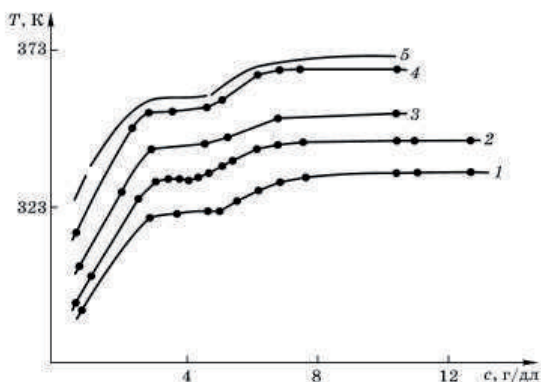


Рис. 1.12  $\varphi_2=1$

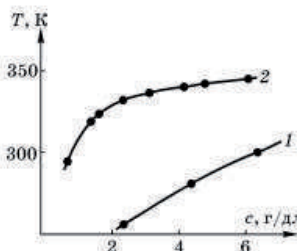
Теоретическая диаграмма состояния системы жесткоцепной полимер – растворитель: I – область распада на изотропную и анизотропную фазы, II – изотропный раствор, III – анизотропный раствор [89].

Авторами работ [95, 96] обнаружен новый вид пограничных кривых для растворов кристаллизующихся полимеров. Особенностью этих кривых является наличие горизонтального участка, свидетельствующего о

независимости  $T_{\phi}$  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) и 5 (3) К/ч. Кривая 4 отвечает бесконечно медленному охлаждению



**Рис. 1.14**  
Пограничные кривые для системы изотактический ПС ( $M = 3,0 \cdot 10^5$ ) — толуол. Скорость охлаждения растворов 1 (1) и 58 (2) К/ч

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

$$1/T_{\text{пл}} - 1/T_{\text{пл}}^0 = RV_{36}[(1 - \varphi_2) - \chi(1 - \varphi_2)^2] / \Delta H_{36} V_1,$$

где  $T_{\text{пл}}^0$  и  $T_{\text{пл}}$  — температуры плавления индивидуального полимера и полимера в контакте с растворителем соответственно,  $R$  — газовая

постоянная,  $V_{зв}$  и  $V_1$  – молярные объемы звена цепи полимера и растворителя,  $\Delta H_{зв}$  – теплота плавления в расчете на звено макромолекулы,  $\chi$  – параметр Флори - Хаггинса,  $\varphi_2$  – объемная доля полимера.

Из этого уравнения следует, что чем лучше качество растворителя (меньше  $\chi$ ), 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  $T_{\phi}$  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  $T_{\phi}$  в широком диапазоне составов (до 50 % полимера) возможен для растворов стереорегулярных полимеров, способных к образованию макромолекулярных стереокомплексов (рис. 1.15, 1.16) [98]. Стереок комплексы играют роль физических узлов образующейся пространственной сетки. При понижении температуры число таких узлов возрастает, что приводит к фазовому разделению растворов с последующим гелеобразованием.

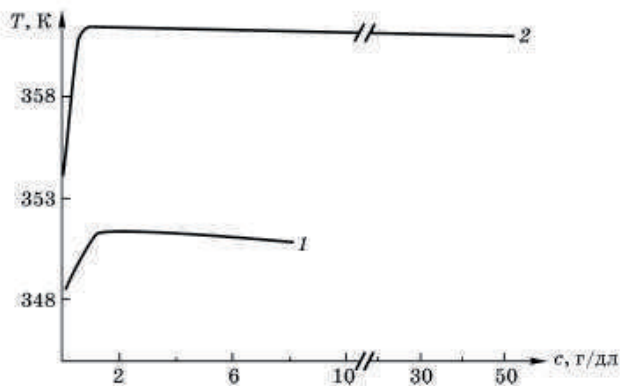
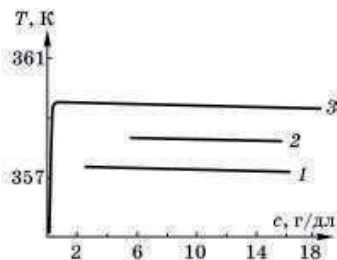


Рис. 1.15  
Пограничные кривые для системы ПММА – бутанол (1),  
ПММА – гексанол (2)



**Рис. 1.16**  
Пограничные кривые  
для системы ПММА —  
гексанол, определен-  
ные при скорости  
охлаждения 230 (1),  
91 (2) и 2 (3) К/ч



### 1.3. 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  $\theta$  — 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  $\sim 37$  К на одну группу  $\text{CH}_2$ ; 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  $\sim 44$  К на одну группу  $\text{CH}_2$ ; 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  $\sim 36$  К на одну группу  $\text{CH}_2$ , 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  $\theta_n$  возрастает от 409 до 643 К. Для растворов ПП в пентане, гексане и гептане  $\theta_n = 397$  К, 441 К и 483

К, т.е. увеличение составляет  $\sim 43$  К на одну группу  $\text{CH}_2$ . Величины  $\theta_n$  растворов ПММА в ацетоне, метилэтилкетоне и диэтилкетоне равны 439, 482 и 506 К, т.е. увеличиваются в среднем на 39 К на одну группу  $\text{CH}_2$  [102]. Для растворов ПИБ и ПДМС в алканах в ряду пентан – додекан  $\theta_n$  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  $\theta_n$  этих систем [107].

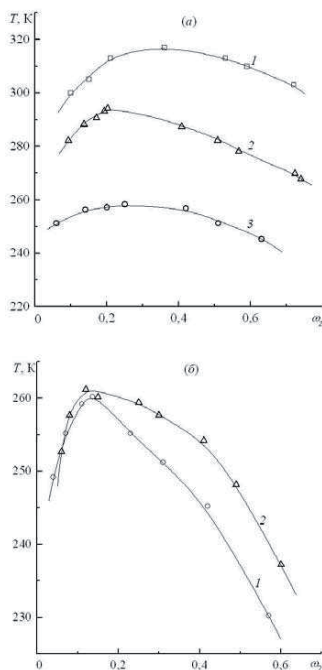
Изменение размера и формы молекул растворителя влияет на фазовые переходы и при охлаждении, т.е. для систем с ВКТР. Так, в работе [108] для растворов поли-*n*-бутилметакрилата в алканах показано, что при переходе от *n*-октана к *n*-гексадекану верхняя температура  $\theta_b$  повышается от 342.1 до 393 К, т.е. увеличение составляет  $\sim 6$  К на одну группу  $\text{CH}_2$ . Для растворов поли-2-метил-5-винилпиридина в пропилацетате, бутилацетате, амилацетате  $\theta_b$  повышается от 292.5 до 321.4 К [109]. В работе [110] было обнаружено, что при растворении полиэтилакрилата в спиртах в ряду от *n*-метанола до *n*-бутанола  $\theta_b$  возрастает от 293.7 до 318.1 К, т.е. увеличение алкильного радикала на группу  $\text{CH}_2$  повышает  $\theta_b$  на 8 К. Аналогичное явление обнаружено в работе [111] для растворов ПС в циклогексане ( $\theta_b = 307$  К) и этилциклогексане ( $\theta_b = 343$  К).

Увеличение размера молекул растворителя может приводить и к уменьшению ВКТР. Так, в работе [112] приводятся значения  $\theta_b = 268, 245$  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 *n*-гексане, *n*-октане, *n*-декане, *n*-додекане, *n*-тетрадекане и *n*-гексадекане.

На рис. 1.17 приведены пограничные кривые для растворов ППГ в н-гексane.



**Рис. 1.17**

Фазовые диаграммы растворов ППГ в н-гексане: а – ППГ ( $M_w=500$ ) [117] (1), ППГ-1 (2) и ППГ-2 (3); б 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 меньших 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  $\chi_1$  с помощью уравнения [119]:

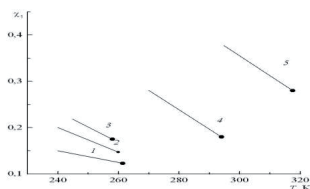
$$\chi_1 = \frac{\frac{\ln(\frac{\phi_1''}{\phi_1'})}{r_1} - \frac{\ln(\frac{\phi_2''}{\phi_2'})}{r_2}}{2(\phi_2' - \phi_2'')},$$

где  $\phi_1'$  и  $\phi_1''$  – объемные доли растворителя в сосуществующих фазах,  $\phi_2'$  и  $\phi_2''$  – объемные доли ППГ в сосуществующих фазах,  $r_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента. За величину  $r_1$  принимали число групп  $\text{CH}_2$  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 рис. 1.18.



**Рис. 1.18**

Температурные зависимости  $\chi_1$  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  $\chi_1$  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  $-\text{OH}$  приводит к улучшению растворимости ППГ в неполярном растворителе н-гексане. Для ППГ с  $M_w=500$  вклад групп  $\text{OH}$  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).

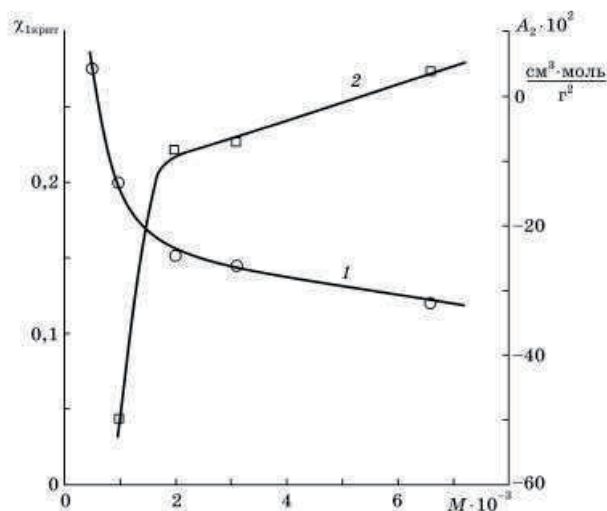
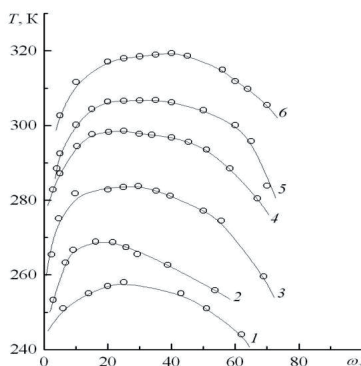


Рис. 1.19  
Зависимости  $\chi_{1\text{крит}}$  (1) и  $A_2$  (2) от молекулярной массы ППГ  
для систем ППГ — н-гексан при 292 К

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  $T_{\text{ф}}$ . С увеличением молекулярной массы ППГ  $A_2$  становится менее отрицательным, т.е. сродство гексана к полимеру возрастает. Это сопровождается понижением  $T_{\text{ф}}$  и величины  $\chi_{1\text{крит}}$ . Обращает на себя внимание большая по порядку величина  $A_2$  для наиболее низкомолекулярного образца. Это обычно наблюдается для растворов олигомеров [120].

На рис. 1.20 приведены фазовые диаграммы систем ППГ-2 — алканы.



**Рис. 1.20**

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

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  $\text{CH}_2$  составляет 6.1 К. С увеличением размера молекул растворителя повышается критическая концентрация систем.

Рассчитанные значения  $\chi_1$  и  $\chi_{1\text{крит}}$  приведены на рис. 1.21. Видно, что с увеличением размеров молекул растворителей величина  $\chi_{1\text{крит}}$  уменьшается, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия компонентов. При повышении температуры  $\chi_1$  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.

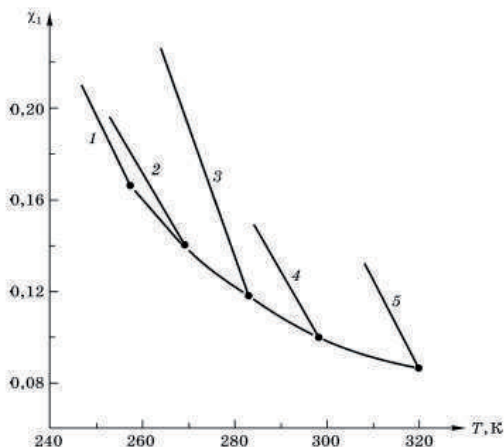


Рис. 1.21  
Температурные зависимости  $\chi_1$  систем ППГ-2 с гексаном (1), октаном (2), деканом (3), додеканом (4) и гексадеканом (5). Темные точки отвечают  $\chi_{1crit}$

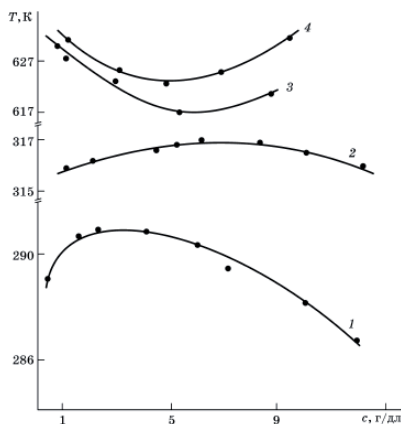
#### 1.4. Влияние осадителей на фазовое равновесие растворов полистирола вблизи верхних и нижних критических температур растворения

Растворы полимеров могут разделяться на фазы как при охлаждении, так и при нагревании, т. е. могут обладать ВКТР и НКТР. Добавление осадителя (нерастворителя) полимера приводит к изменению критических температур растворения. Известно, что для систем с ВКТР и НКТР наблюдаются различные знаки таких структурно - чувствительных параметров, как избыточная энтропия  $S^E$  и энтальпия  $H^E$  смешения. Для систем с ВКТР  $S^E > 0$  и  $H^E > 0$ ; с НКТР  $S^E < 0$ ,  $H^E < 0$  [121]. Поскольку положительные значения  $S^E$  и отрицательные величины  $H^E$  благоприятствуют растворению, следовательно, причина расслаивания при охлаждении в основном энергетическая, а при нагревании — энтропийная. Так, расслаивание растворов полимеров в области температур выше температуры кипения растворителя характерно для систем, компоненты которых различаются по свободным объемам, связанным с коэффициентами термического объемного расширения [121]. Вблизи ВКТР наибольший вклад в параметр взаимодействия компонентов вносит различие в их плотности энергии когезии, вблизи НКТР — разница в свободных объемах компонентов (в термических коэффициентах расширения). Поэтому можно ожидать различного влияния осадителя на величины ВКТР и НКТР. В этом разделе

рассмотрено влияние осадителей на фазовое равновесие растворов ПС вблизи верхних и нижних критических температур растворения.

На рис. 1.22-1.24 приведены концентрационные зависимости  $T_f$  растворов ПС в циклогексапе, декалине, трет-бутилацетате (ТБА), а также в смешанных растворителях: циклогексан – пропанол, декалин – бутанол, ТБА – гексан. Все изученные системы обладают как ВКТР, так и НКТР, т. е. расслаиваются как при охлаждении, так и при нагревании.

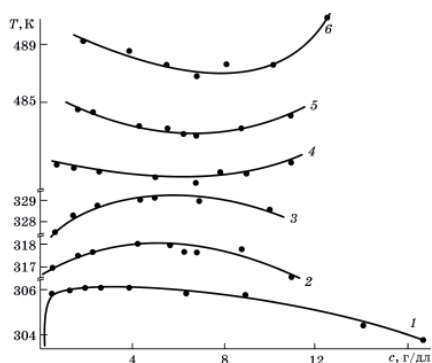
Пограничные кривые растворов ПС в декалине представлены на рис. 10.2. Впервые для этой системы обнаружена НКТР, равная 617 К. Поскольку эта температура близка к температуре термодеструкции ПС, равной 637 К, для оценки степени деструкции вискозиметрическим методом была определена  $M$  полимера после термообработки. Величина  $M$  составила  $1.5 \times 10^6$ , что в 2 раза меньше  $M$  исходного образца.



**Рис. 1.22**

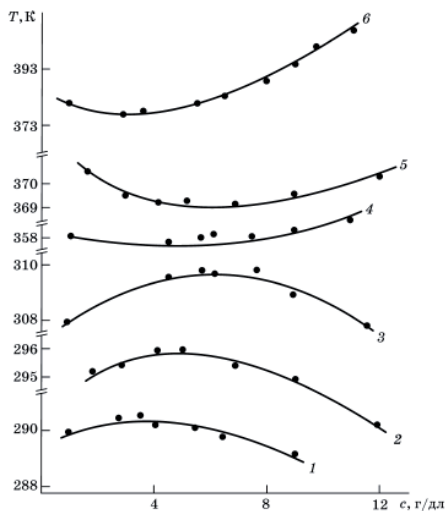
Концентрационные зависимости  $T_f$  растворов ПС ( $M = 3.0 \times 10^6$ ) в декалине (1, 4) и в смешанном растворителе декалин : бутанол 65:35 масс. ч. (2, 3)





**Рис. 1.23**

Концентрационная зависимость  $T_{\phi}$  растворов ПС ( $M = 3.0 \times 10^6$ ) в циклогексане (1, 6) и в смешанных растворителях циклогексан: пропанол: 84 : 16 (2, 5) и 77 : 23 масс. ч. (3, 4)



**Рис. 1.24**

Концентрационная зависимость  $T_{\phi}$  растворов ПС ( $M = 2.5 \times 10^5$ ) в ТБА (1, 6) и в смешанных растворителях ТБА : гексан 76 : 24 (2, 5) и 65 : 35 масс. ч. (3, 4)

Добавление бутанола к этой системе приводит, к повышению ВКТР и понижению НКТР, т. е. к сужению гомогенной области, свидетельствующему об ухудшении растворимости ПС (рис. 1.22 ). При этом осадитель по-разному влияет па величины ВКТР и НКТР. Так, при переходе от индивидуального растворителя к смешанному, содержащему 35 вес. ч. бутанола, ВКТР повышается на 26 К, а НКТР понижается только на 5 К.

Для системы ПС – циклогексан обнаружены аналогичные зависимости при добавлении пропанола (рис. 1.23). Увеличение содержания пропанола в смешанном растворителе до 23 масс. % повышает ВКТР на 23 К, НКТР понижается при этом на 5 К.

Обнаруженное значительное ухудшение растворимости ПС в неполярных растворителях циклогексане и декалине вблизи ВКТР при добавлении осадителя обусловлено тем, что полярные молекулы спиртов лучше взаимодействуют друг с другом с образованием водородных связей, чем с макромолекулами ПС. Небольшое изменение величин НКТР при добавлении осадителей обусловлено, по-видимому, следующими причинами. Как уже отмечалось, расслаивание растворов полимеров в области температур выше температуры кипения растворителя обусловлено в основном различием в коэффициентах термического объемного расширения  $\alpha_i$  компонентов – полимера и растворителя, а не энергетикой межмолекулярного взаимодействия. Рассчитанные по величинам плотностей жидкостей вблизи 298 К значения  $\alpha_i$  составили для декалина и бутанола  $0.8 \times 10^{-3}$  и  $0.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , циклогексана и пропанола  $1.2 \times 10^{-3}$  и  $1.1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  соответственно. Эта разница невелика. Поэтому введение в растворитель другой по природе жидкости, но с близким по величине  $\alpha_i$  мало сказывается на фазовом равновесии растворов ПС в области высоких температур.

Другие зависимости обнаружены для системы ПС – ТБА (рис. 1.24). Добавление гексана приводит к значительному смещению не только верхней, но и нижней критической температуры растворения. ВКТР повышается на 19 К, НКТР понижается на 20 К. Повышение ВКТР обусловлено тем, что добавление гексана, в котором ПС растворяется плохо, понижает растворяющую способность смешанного растворителя. Значительное понижение НКТР связано, по-видимому, с тем, что коэффициенты термического объемного расширения компонентов смешанного растворителя существенно различны: для ТБА  $\alpha_i = 1.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , для гексана  $\alpha_i = 1.4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Введение в ТБА жидкости с более высоким коэффициентом термического расширения приводит при нагревании к большему термическому

расширению растворителя, и фазовое разделение происходит при более низких температурах.

*1.5. Результаты исследований фазовых переходов полимерных систем, выполненных на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского университета*

Ниже приведены полученные на кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета (с 2011 г. – Уральский федеральный университет) результаты исследований фазовых переходов ряда полимерных систем.

Таблица 1.1

Критические температуры систем полимер – растворитель

№	Полимер	$M \times 10^{-3}$	Растворитель	ВКТР, К	НКТР, К	Ссылка
1	Полистирол	32	циклогексан	305	479.7	122
2	Поливинилацетат	5.0	метанол	274.8		122
3	Поливинилацетат	5.0	этилацетат		477	122
4	Поливиниловый спирт 2.3 % ацетатных групп	0.84	вода		504	123
5	Поливиниловый спирт 2.3 % ацетатных групп	0.46	вода		515	123, 124
6.	Полистирол	32	бензол		514	46
7	Полистирол	32	этилбензол		568	46
8	Поливинилацетат	1.0	метанол	270	491	125
9	Полипропиленгликоль	0.005	н-гексан	317		118
10	Полиэтиленоксид	14	вода		~ 370	126
11	Поливиниловый спирт 0.32 % ацетатных групп	0.73	вода		465	127
12	Поливиниловый спирт 3.95 % ацетатных групп	0.87	вода		525	127
13	Поливиниловый спирт 6.08 % ацетатных групп	0.78	вода		511	127
14	Поливиниловый спирт 15.6 % ацетатных групп	0.94	вода		463	127
15	Полипропиленгликоль	0.005	вода		318	128
16	Полистирол	33	декалин 50 % транс – изомера 38 %	287.5  281.6		129, 130
17	Полистирол	33	этилбензол	268 спино даль	569	130
17	Полистирол	33	циклогексан	306	488	131
18	Полипропиленгликоль	0.01	н-гексан	293		131
19	Полипропиленгликоль	0.018	н-гексан	258		131

№	Полимер	$M \times 10^{-5}$	Растворитель	ВКТР, К	НКТР, К	Ссылка
20	Полипропиленгликоль	0.031	н-гексан	262.7		131
№	Полимер	$M \times 10^{-5}$	Растворитель	ВКТР, К	НКТР, К	Ссылка
21	Полипропиленгликоль	0.066	н-гексан	261.2		131
22	Полистирол	33	Циклогексан	306 спинодаль	488 спинодаль	132
23	Изо-полипропилен	1.2	хлорбензол		603	52
24	Изо-полистирол	4.0	толуол		573	52
25	Поливинилацетат 63.2 % ацетат. гр., спин – меченый	7.0	метанол	254  248		133
26	Поли – п - хлорстирол	10	изопропилбензол	284.4	551	134
27	Поли п - хлорстирол	10	толуол	278.8	531	134
28	Полистирол	33	этилбензол	267	569	135
29	Полистирол	0.03	этилбензол	255		135
30	Полистирол	1.1	этилбензол	260		135
31	Полистирол	33	Декалин 50 % транс – изомера спинодаль	287.5		135, 44
32	Полистирол	33	циклогексан спинодаль	306	488	135
33	Полипропиленгликоль	0.01	вода		291	44
34	Полистирол	33	циклогексан	306		47
35	Полиметилметакрилат	0.99	н-бутанол	357.8		47
36	Полиэтиленоксид	0.4	вода		349	47
37	Полиэтиленоксид	14	вода		379	47
38	Полиэтиленоксид	0.016	вода		573	47
39	Полиэтиленоксид	$\infty$	вода		369	47
40	Полипропиленгликоль	0.01	вода		291	137
41	Полиакриловая кислота	0.21	диоксан		324.6	137
42	Поли-п-хлорстирол	10	изобутилацетат		421	137
43	Полистирол	33	декалин	288		138
44	Полистирол	33	бензол		514	138
45	Полистирол	33	этилбензол	267	572	138
46	Полистирол	33	циклогексан	306	493	138, 139
47	Полиметилметакрилат	0.48	трис-(2-хлорэтил)фосфат	318		139
48	Полиметилметакрилат	0.48	ди-(2-этилгексил)хлорпропилфосфат	> 393		140
49	Полиметилметакрилат	0.48	трихлорэтилфосфат	318		140
50	Полиметилметакрилат	0.48	дибромэтилхлорэтилфосфат	295		140

№	Полимер	Мх10 <sup>-5</sup>	Растворитель	ВКТР, К	НКТР, К	Ссылка
51	Полиметилметакрилат	0.48	дихлоризопропилфенилфосфат	296		140
52	Полиметилметакрилат	0.48	дифенил-2-этилгексилфосфат	323		140
53	СКМС-30АРК	2.3	дибутилфталат	340		141
54	СКМС-30АРК	2.3	дибутилсебагинат	298		141
55	СКМС-30АРК	2.3	дибутилкарбитолформаль	317		141
56	СКМС-30АРК	2.3	хлорпарафин, Cl=24 %	305		141
57	СКМС-30АРК	2.3	стибилпласт-62, парафино – нафтеновые углеводороды - 82.3 %	290		141
58	СКН-26М	3	дибутилфталат	304		141
59	СКН-26М	3	дибутилсебагинат	307		141
60	СКН-26М	3	дибутилкарбитолформаль	> 400		141
61	СКН-26М	3	стибилпласт-62, парафино – нафтеновые углеводороды - 82.3 %	> 400		141
62	СКН-26М	3	хлорпарафин, Cl=24 %	> 400		141
63	Полиметилметакрилат	0.48	2-этилгексил-бис-(2-хлорпропил) фосфат	306		142
64	Полиметилметакрилат	0.48	бромпропилбромэтилхлорэтилфосфат	301		143
65	Полиметилметакрилат	0.48	бис-(1,3-дихлоризопропил)и додецилфосфат	352		143
66	Полистирол	33	ди-(2-этилгексил)фталат	284		50
67	Поливинилхлорид	0.83	ди-2-этилгексильный эфир янтарной кислоты	401		144
68	Поливинилхлорид	0.83	ди-2-этилгексильный эфир адипиновой кислоты	415		144
69	Поливинилхлорид	0.83	ди-2-тилгексильный эфир азелаиновой кислоты	424		144

№	Полимер	Мх10 <sup>-5</sup>	Растворитель	ВКТР, К	НКТР, К	Ссылка
70	Поливинилхлорид	0.83	ди-2-этилгексильный эфир себадиновой кислоты	437		144
71	Поливинилхлорид	0.83	ди-2-этилгексильный эфир 1,10 – декандикарбоновой кислоты	> 440		144
72	Поливинилхлорид	0.83	трифенилфосфат	323		144
73	Поливинилхлорид	0.83	три-Р-трет-бутилфенилфосфат	353		144
74	Поливинилхлорид	0.69	диоктилфталат	404		145
75	Полиметилметакрилат	0.48	трис-(2-хлорэтил)фосфат	313		139
76	Поливинилхлорид	0.55	трикрезилфосфат	384		146, 147
77	Поливинилхлорид	0.55	дибутилфталат	356		146, 147
78	Натуральный каучук	5	дибутилфталат	350		148
79	СКН-40	2	дибутилсебадионат	> 380		148
80	СКН-40	2	дибутилкарбитолформаль	> 380		148
81	Поли-1-винилкапролактамы	5	вода		304	149
82	Сополимер винилкапролактамы и виниламина (3 %)	c [η], =0.323 дл/г вода 298 К	вода		308.8	149
83	Поли-1-винилпропилацетамид	[η], =0.29 дл/г вода 298 К	вода		313.5	149
84	Полистирол	33	циклогексан	306		150
85	Полистирол	2	декалин 24 % цис-изомера	279		151
86	Поли-1-винилпиразол	0.2	толуол	307		151
87	Поливинилацетат	3	тетрахлорметан	300		151
88	Полистирол	33	декалин 75 % цис - изомера	291	625	152
89	Полистирол	33	циклогексан	306	488	152
90	Полистирол	2.5	трет- бутилацетат	290	378	152
91	Поливинилкапролактамы	0.12	вода		306.6	153

№	Полимер	$M \times 10^{-5}$	Растворитель	ВКТР, К	НКТР, К	Ссылка
92	Поливинилкапролактм	8.8	вода		304.8	153
93	Полистирол	1.6	циклогексан	296		154
94	Полистирол	2.5	циклогексан	303		154
95	Полистирол	$\infty$	циклогексан	307.4		154
96	Полистирол	33	диоктилфталат	286		155
97	Полистирол	1.0	декалин 12 % транс - изомера	289		155
98	Полистирол	1.0	циклогексан	299		155
99	Поливинилхлорид	6.5	бутилэпокситаалат	320		156
100	Поливинилхлорид	6.5	2- этилгексилэпоксита ллат	328		156
101	Поливинилхлорид	6.5	изододецилэпоксит аллат	332		156
102	Полидиметилсилоксан	2.7	метилэтилкетон	291		157
103	Полидиметилсилоксан	$\infty$	метилэтилкетон	294		158
104	Полиакриловая кислота	1.2	тетрагидрофуран	268.3		159
105	Полиметилметакрилат	0.75	этилацетат	491		98
106	Полистирол	33	циклогексан Переход клубок - глобула	306 303.9		98
107	Полистирол	33	ди-2- этилгексилфталат	283		160
108	Полистирол	0.57	ди-2- этилгексилфталат	261		160
109	Полистирол	1.6	ди-2- этилгексилфталат	268		160
110	Полистирол	2.5	ди-2- этилгексилфталат	278		160
111	Сополимер акриловой кислоты и метилакрилата (8:2)		вода	326		161
112	Поли-N- винилкапролактам	0.117	вода		306.6	162
113	Поли-N- винилкапролактам	8.8	вода		304.8	162
114	Полиэтиленоксид	0.03	вода		373	163
115	Поли-5-винилтетразол	4.5	вода			164
116	Полистирол	33	трет-бутилацетат	307	383	165
117	Полистирол	2.5	трет-бутилацетат	292	402	165
118	Полистирол	1.8	трет-бутилацетат	271	413	165
119	Полистирол	$\infty$	трет-бутилацетат	313	375	165
120	СКН-18	8.4	этилацетат		412	166
121	СКН-26	10	этилацетат		429	166

№	Полимер	$M \times 10^{-5}$	Растворитель	ВКТР, К	НКТР, К	Ссылка
122	СКМС-10	1.0	этилацетат	389	395	166
123	СКМС-10	2.5	этилацетат	320	360	167
124	СКМС-10	2.5	бутилацетат	247	358	167
125	Полипропиленгликоль	0.01	октан	299		168
126	Поливинилацетат	1	метанол	270	491	169
127	Поливинилацетат	1	метанол	269		170
128	Полистирол	6	декалин 20 % транс-изомера	290		170

Таблица 1.2

Системы полимер – жидкость 1 – жидкость 2

№	Полимер	Жидкость 1	Жидкость 2	Литература
1	Сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и винилсульфонатом	диметилформамид	ацетонитрил	171
2	Сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и винилсульфонатом	диметилформамид	$CCl_4$	171
3	Сополимер акрилонитрила с метилметакрилатом и винилсульфонатом	диметилформамид	вода	171
4	Диацетат целлюлозы	ацетон	вода	172
5	Поливинилхлорид	диоктилфталат	лубрикант	173
6	Сополимер метакриловой кислоты и бутилметакрилата	диметилформамид	30 %-ная уксусная кислота	174
7	Ацетат целлюлозы	уксусная кислота	вода	175
8	Ацетат целлюлозы	ацетон	вода	175
9	Полиарилат	хлороформ	н-гексан	175
10	Полистирол	декалин	бутанол	152
11	Полистирол	циклогексан	пропанол	152
12	Полистирол	трет-бутилацетат	гексан	152
13	Полиакрилонитрил	диметилсульфоксид	изопропанол	176
14	Диацетат целлюлозы	ацетон	вода	177
15	Полиэтиленгликоль	глицерин	вода	178
16	Нитрат целлюлозы	этилкарбитол	этиленгликоль	179
17	Нитрат целлюлозы	формальглицерин	этиленгликоль	179
18	Полиэтиленгликоль	глицерин	вода	180
19	Полиэтиленгликоль	глицерин	вода	181
20	Полиэтиленгликоль	вода	этиленгликоль	181
21	1,4-цис-полибутадиен	толуол	этилацетат	182, 167
22	1,4-цис-полиизопрен	толуол	этилацетат	182, 167
23	Полиэтиленгликоль	глицерин	вода	168



Таблица 1.3

## Системы полимер – полимер – растворитель

№	Полимер 1	Полимер 2	Растворитель	Литература
1	Полистирол	Полиметилметакрилат	этилацетат	138
2	Полиарилат	Полидиметилсилоксан	хлороформ	183
3	Полиарилат	Полидиметилсилоксан	Хлороформ / гексан	183
4	Полиэтиленгликоль	Ацетат целлюлозы	диметилацетамид	184
5	Диацетат целлюлозы	олигопропиленгликольадипинат	триацетин	185
6	1,4-дис-полиизопрен	1,4-дис-полибутадиен	Толуол/этилацетат (1 : 4)	186
7	СКН-18	СКМС-10	этилацетат	166
8	СКН-26	СКМС-10	этилацетат	166
9	СКМС-10	СКН-18	этилацетат	167
10	СКИ	СКД	Толуол : этилацетат 1:4	167
11	Полиэтиленгликоль	Поливинилацетат	толол	187

Таблица 1.4

## Системы полимер – растворитель с кристаллическим разделением фаз

№	Полимер	$M \times 10^{-5}$	Растворитель	Ссылка
1	Поливиниловый спирт, 2.3 % ац. гр.	0.84	ДМФА	188
2	Поливиниловый спирт, 2.3 % ац. гр.	0.84	глицерин	188
3	Поливиниловый спирт, 2.3 % ац. гр.	0.84	этиленгликоль	188
4	Изо-полипропилен	1.2	хлорбензол	52
5	Изо-полистирол	4.0	толуол	52
6	Полиэтиленоксид	14	толуол	189
7	Полиэтиленоксид	14	этилбензол	189
8	Полипиромеллитимид с фталидной группой	c	$SbCl_3$	190
9	Полипиромеллитимид с антроновой группой	c	$SbCl_3$	190
10	Полинафтилимид с флуореновой группой	c	$SbCl_3$	190
11	Полинафтилимид с фталидной группой	c	$SbCl_3$	190

№	Полимер	$M \times 10^{-5}$	Растворитель	ВКТР, К
12	Полинафтилимид антроновой группой	c	$SbCl_3$	190
13	Полипиромеллитимид флуореновой группой	c	$SbCl_3$	190
14	Полиэтилен	2.3	п - ксилол	191
15	Поликарбонат	0.47	пентахлордифенил	192
16	Поликарбонат	0.47	дибутилфталат	192
17	Полиэтиленоксид	14	толуол	193
18	Полиэтиленоксид	14	этилбензол	193
19	Поликарбонат	0.5	пентахлордифенил	194
20	Поликарбонат	0.5	тригексилтримезинат	194
21	Поликарбонат	0.5	тетрагексилпиромеллитат	194
22	Поликарбонат	0.5	Олигопропиленгликольадипинат	194
23	Поликарбонат	0.5	Тетра-2-этилгексилпиромеллитат	194
24	Поликарбонат	0.5	трифенилфосфат	194
25	Поликарбонат	0.5	трифенил-трет-бутилфенилфосат	194
26	Поликарбонат	0.5	три-трет-бутилфенилфосфат	194
27	Поликарбонат	0.35	пентахлордифенил	195
28	Поликарбонат	0.35	тетрагексилпиромеллитат	195
29	Полипиромеллитимид	1.0	диметилформамид	196
30	Полиэтиленгликоль	0.015	диметилацетамид	197
31	Полиэтилен	0.88	трихлорбензол	198
32	Поликарбонат	0.32	дибутил-4,4-стильбендикарбокислат	199
33	Поликарбонат	0.47	дибутилфталат	200
34	Поликарбонат	0.47	пентахлордифенил	200
35	Полиметилметакрилат	0.75	этилацетат	98
36	Полиметилметакрилат	0.75	ацетонитрил	98
37	Полиметилметакрилат	0.75	н-бутанол	98
38	Полиметилметакрилат	0.75	н-гексанол	98
39	Сополиамид капролактама, соли гексаметилендиамина и себаценовой кислоты	0.16	этанол	201
40	Сополиамид капролактама, соли гексаметилендиамина и себаценовой кислоты	0.16	N-метил-2-пирролидон	201
41	Полистирол изотактический	3.0	циклогексан	95, 96
42	Полистирол изотактический	1.2	толуол	95, 96
43	Полипропилен	0.7	изоамилацетат	96
44	Полипропилен	0.7	бутилацетат	96
45	Полипропилен	0.7	хлорбензол	96
46	Полипропилен	0.2	хлорбензол	96

№	Полимер	$M \times 10^{-5}$	Растворитель	ВКТР, К
47	Полиэтиленоксид	0.004	диоксан	202
48	Полиэтиленоксид	0.021	этиленгликоль	202
49	Полиэтиленоксид	17	вода	203
50	Полиэтиленоксид	17	толуол	203
51	Полиэтиленоксид	17	хлороформ	203
52	Полиэтиленгликоль	0.03	вода	203
53	Полиэтиленгликоль	0.03	толуол	203
54	Полиэтиленгликоль	0.03	хлороформ	203
55	Полиэтилен	2.3	П-килол	204
56	Полиэтиленгликоль	0.016	толуол	205

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 РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ<sup>1</sup>

## 2.1. Фазовые переходы в расплавах и растворах кристаллических полимеров

### 2.1.1. Фазовые переходы в расплавах

Наиболее полно влияние механического поля на процесс кристаллизации изучено для расплавов полимеров [1 - 15]. Влияние деформирования на термодинамические свойства полимерных систем было обнаружено в 1805 г. Гау [5]. Позже этой проблемой занимались Катц [6], Флори [7], Кригбаум и Роу [8], Виноградов и Малкин [9], Хаас и Максвелл [10], Портер [11], Прайс [12], Баранов [13], Хофман [14], Линденмайер [15]. Это явление детально рассмотрено в монографии [16] и работах [17 - 19].

Кристаллизацию полимеров из растворов и расплавов, вызванную механическим воздействием, наблюдали в работах [20 - 43]. Так, методами двулучепреломления и малоуглового рассеяния света [20] 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 [21, 22] и растворов [23] полиэтилентерефталата в м-крезоле и дифениловом эфире. Была изучена кристаллизация в сдвиговом поле расплавов изотактического полистирола [39], полиэтилена [6, 42], полиэтиленоксида [12, 34, 43].

Для расплавов было установлено, что механическое воздействие (деформации растяжения, сдвига) увеличивает степень ориентации цепей макромолекул. Это приводят 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

За последние годы в сдвиговом поле изучена кристаллизация и структура ПП, ПЭ, поли-ε-капролактона, полибутена-1, поли-п-диоксанона, полиэтилен-2,6-нафталата, полиэтилентерефталата ПЭТФ. Для ПП методами малоуглового рассеяния света и рентгеновских лучей, оптической микроскопии, поляризационной световой микроскопии, фазово –

---

<sup>1</sup> Под механическим полем понимается поле векторов сил (напряжений), возникающих в системе при ее деформировании.

контрастной электронной микроскопии, силовой атомной микроскопии, ДСК обнаружено [44 – 49], 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 [50] методом рентгеноструктурного анализа изучена структура ПП и ПЭВП, подвергнутых деформации сдвига при давлении 1 ГПа на наковальне 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 кристаллических 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 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 [51] методами поляризационной микроскопии и рассеяния рентгеновских лучей показали, что при малых скоростях сдвига  $\dot{\gamma} = 0.5 - 5 \text{ с}^{-1}$  температура плавления  $T_{\text{пл}}$  ПЭ практически не меняется, однако образуется структура типа шиш – кеаб, типичная для деформируемых систем. Влияние течения на морфологию ПЭ было обнаружено и в работе [52].

Увеличение скорости кристаллизации и нуклеации, а также уменьшение индукционного периода и анизотропия сферолитов в условиях деформирования были обнаружены для полиэтиленнафталата [53, 54], полиэтилентерефталата [55], полибутена – 1 [56].

Для биodeградируемых полиэфиров поли-п-диоксанона и сополимера п-диоксанона с гликолидом было показано [57], 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 [58, 59]. 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 [60] было обнаружено, что в условиях деформирования температура кристаллизации  $T_{кр}$  ПЭО с небольшой молекулярной массой ( $M \sim 10^4$ ) изменяется в пределах 2 К (по сравнению с  $T_{кр}$  этих образцов в статических условиях), т.е. механическое поле незначительно влияет на процесс кристаллизации этих полимеров. Аналогичные результаты для ПЭГ с  $M = 800$  и  $2 \times 10^4$  приведены в работе [61]. Деформирование ПЭО с  $M = 3.5 \times 10^6$  при скорости сдвига  $30 \text{ с}^{-1}$  также не изменяет температуру кристаллизации, однако в сдвиговом поле с  $150 \text{ с}^{-1}$   $T_{кр}$  высокомолекулярного ПЭО возрастает на несколько десятков градусов. О значительном повышении  $T_{кр}$  в сдвиговом поле для ПЭО, ПЭ и других полимеров с  $M \sim 10^5 - 10^6$  указывается в работах [1, 62]. Повышение температур кристаллического разделения фаз в полимерных системах связывают [16, 19, 62 - 64] 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  $T_{пл} = \Delta H_{пл} / \Delta S_{пл}$  ( $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta S_{пл}$  – энтальпия и энтропия плавления). С увеличением молекулярной массы  $M$  полимера 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  $\Delta H = 140 \text{ кДж/кг}$  (в статических условиях) до  $320 \text{ кДж/кг}$  (после сдвиговой деформации) [60]. Аналогичное увеличение энтальпии плавления вследствие деформирования обнаружено и для ПЭ [65]. Таким образом, экспериментально было показано, что процессы разворачивания макромолекул при течении и ориентация цепей способствуют образованию зародышей новой фазы и фазовому разделению.

### 2.1.2. Фазовые переходы в растворах кристаллизующихся полимеров

Повышение температуры кристаллизации обнаружено и для растворов полимеров. Авторы [23] 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. [29, 37] 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 [24 - 28, 32]. При этом экспериментальные данные хорошо согласуются с рассчитанными величинами с использованием теории кристаллизации полимеров из расплавов при деформировании [24, 29]. Ускорение кристаллизации при течении было обнаружено в растворах полипропилена, полиэтиленоксида [24], поли-*p*-фенилентерефталамида [25].

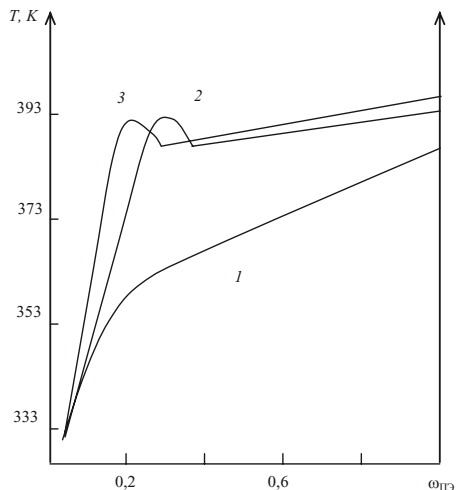
Авторы [66, 67], изучая кристаллизацию поликапроамида в капролактаме, обнаружили, что при увеличении скорости сдвига до  $50 \text{ с}^{-1}$  наблюдается уменьшение индукционного периода кристаллизации, но, начиная с  $130 \text{ с}^{-1}$ , течение уже замедляет кристаллизацию, т.е. наблюдается инверсия. Они, а также Фрицше и Прайс [12] полагают, что это связано с разрушением зародышей кристаллизации при высоких скоростях сдвига.

Первой работой, в которой детально изучено влияние напряжения сдвига на положение пограничной кривой при кристаллическом разделении фаз, является работа Малкина и Куличихина [67]. Они показали для системы поликапроамид – капролактама, 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 [68, 69] были определены  $T_{\text{ф}}$  растворов и температуры плавления полиэтилена в статических и динамических условиях (рис. 2.1). Было обнаружено, что наложение механического поля приводит не только к повышению  $T_{\text{ф}}$  и  $T_{\text{пл}}$ , но и к изменению формы пограничной кривой. Только для разбавленных растворов ( $c < 1 \%$ ) не

обнаружено изменение  $T_{\phi}$  в исследованном диапазоне  $\dot{\gamma}$ . В концентрированных растворах при увеличении скорости сдвига наблюдается повышение  $T_{\phi}$  на 10 - 30 К. Для растворов  $c = 30\%$  и  $40\%$  зависимость  $T_{\phi} - \dot{\gamma}$  описывается кривой с максимумом, что свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации от скорости деформирования раствора. Аналогичную зависимость наблюдали авторы [67]. 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 [70] 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 рис. 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 – п-ксилол: 1 –  $\gamma = 0$ , 2 – 47, 3 – 246  $^{\circ}\text{C}^{-1}$

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 [71, 72]. Авторы [71, 72] показали, что деформирование приводит к ухудшению взаимодействия между полимером и растворителем, что проявляется в уменьшении вторых вириальных коэффициентов и в смещении кривых ликвидуса в область более высоких температур.

В работах [73 – 76] изучены фазовые переходы в деформируемых системах ПЭ/ПЭГ (1/1 масс. ч.) – п-ксилол, ПЭ – п-ксилол и ПЭГ – п-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  $\chi$ . Еще большие значения  $\chi$  наблюдаются для тройной системы ПЭ – ПЭГ – п-ксилол. Полученные результаты согласуются с данными о несовместимости ПЭ и ПЭГ в расплаве, т.е. о наличии бинодали в данной системе [73].

Пограничные кривые системы ПЭГ/ПВА (1/1 масс.) – толуол, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле, приведены в

работе [73]. Авторами показано, что механическое поле приводит к повышению  $T_{\text{ф}}$  растворов, обусловленному ориентацией макромолекул по направлению течения, и к увеличению  $\chi$ , свидетельствующему об ухудшении взаимодействия между компонентами. При  $\omega_{\text{ПЭГ}} = 0.13$  значения  $\chi$  становятся больше критического величины  $\chi_{\text{крит}} = 0.58$ , что свидетельствует о несовместимости компонентов, т.е. о возможности аморфного расслаивания системы.

На рис. 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].

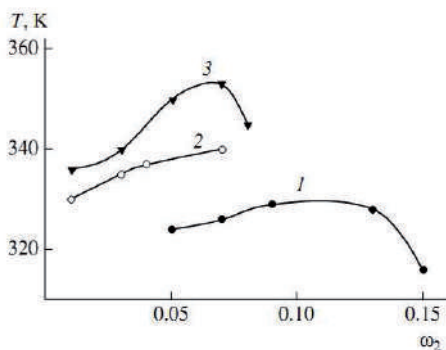


Рис. 2.2

Пограничные кривые систем ПВА – п-ксилол (1) и ПЭ/ПВА – п-ксилол (2, 3). Скорость сдвига 0 (1, 2) и  $410 \text{ с}^{-1}$  (3).  $\omega_2$  – концентрация ПВА (1) или ПЭ (2, 3).

Видно, что величины  $T_{\text{ф}}$  растворов при скорости деформирования  $410 \text{ с}^{-1}$  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  $\chi$ . 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 табл. 2.1.

Таблица 2.1

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	$2.3 \times 10^5$	$1.6 \times 10^3$	п-ксилол	Повышение $T_{кр}$	73
ПЭГ	ПВА	$1.6 \times 10^3$	$1 \times 10^5$	Толуол	Повышение $T_{кр}$	77
ПЭ	ПВА	$3.4 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	п-ксилол	Повышение $T_{кр}$ , изменение формы пограничной кривой	73

### 2.2. Фазовые переходы в растворах аморфных полимеров

Первое упоминание о влиянии механического воздействия на жидкостное расслаивание содержится в работах 40-ых годов Винзора [78], 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 [79 – 81] 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,  $\alpha = \text{КМ}^{-1} = 3.6 \times 10^6 \text{М}^{-1}$ . Из данного уравнения следует, что существенные изменения в  $T_{ф}$  при течении должны наблюдаться для полимеров с большой молекулярной массой  $M (10^6 - 10^7)$ .

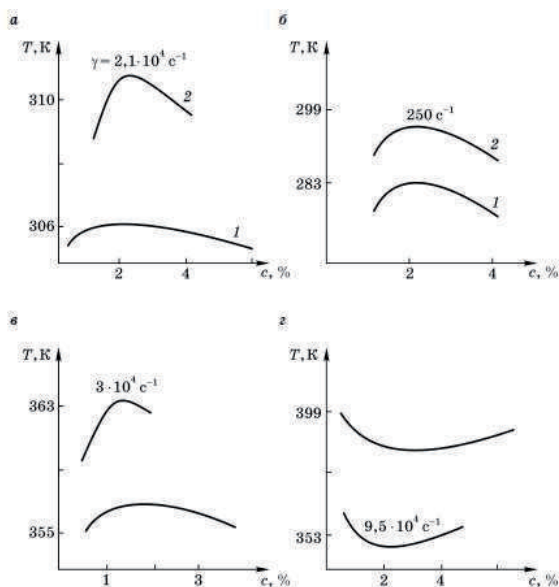
Улучшение смешиваемости при течении обнаружено и для других тройных систем: полистирол – полипропилен – декалин [82], полистирол – полиизопрен – толуол [83], леугмин – хлористый натрий – вода [84], ПС – полибутадиен – диоктилфталат [85, 86].

Авторы [79, 81] 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 [87]:  $V = (0.74\sigma/\eta\gamma)^3$ , где  $\eta$  – вязкость окружающей среды. Явление гомогенизации при течении тройной расслаивающейся при охлаждении системы полистирол – полибутадиен – диоктилфталат исследовано в работах Хашимото с сотр. [88, 89] методом малоуглового рассеяния света. Они показали, что понижение  $T_{ф}$  связано со скоростью сдвига в диапазоне 6 - 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 растворимости компонентов тем, что механическое поле подавляет флуктуации концентрации и разрушает зародыши новой фазы. Аналогичные данные получены с использованием метода малоуглового рассеяния нейтронов в работе [90].

Одной из первых работ, в которой наблюдали ухудшение смешиваемости компонентов при течении, является работа [91]. Автором [91] 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 [92]. Они показали, что  $T_{ф}$  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 [93].



**Рис. 2.3**

Пограничные кривые для систем: *а* – ПС ( $M = 3.3 \cdot 10^6$ ) – циклогексан, *б* – ПС – ди-(2-этилгексил)фталат, *в* – ПММА ( $M = 9.9 \cdot 10^4$ ) – бутанол, *г* – ПЭО ( $M = 4.0 \cdot 10^4$ ) – вода в статических (1) и динамических (2) условиях

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.

Авторы [92, 93] 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 [94 – 97].

Явление ухудшения растворимости компонентов, проявляющееся в изменении  $T_f$  текущих растворов, обнаружено также для систем: поливинилацетат – этанол [98], полиметилметакрилат – диметилформамид

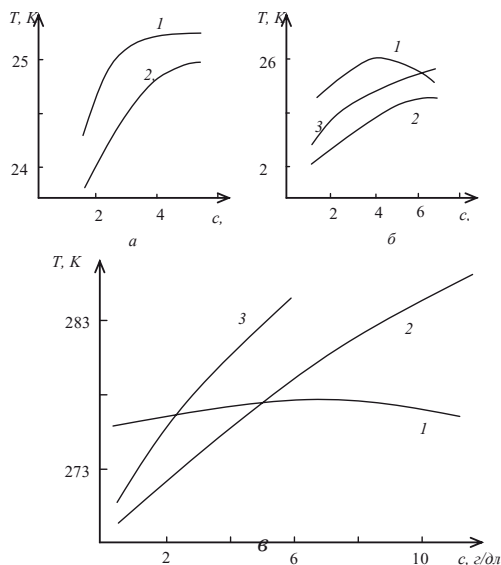
[99], полистирол – циклогексанон – этанол [100], полибутадиен – толуол – этанол [100], полидиметилсилоксан – метилэтилкетон [101]. Для систем полипропиленгликоль – вода, полиакриловая кислота – диоксан, поли-п-хлорстирол – изобутилацетат показано [102], что механическое воздействие может и не приводить 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 [103]. Ориентации молекул поли-п-хлорстирола препятствует тепловое движение ( $HKTP = 423\text{ K}$ ). 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. [104 – 110]. На примере растворов полистирола в декалине, трет-бутилацетате, диоктилфталате они показали, что в зависимости от концентрации,  $M$  полимера и величины  $\gamma$  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  $\gamma$  величина  $\Delta T$  становится отрицательной (растворимость улучшается), при больших значениях скорости сдвига ( $\gamma = 3000\text{ c}^{-1}$ )  $\Delta T > 0$ .

Другая зависимость обнаружена для системы ПС – циклогексанон – этанол [100]. Для образцов с  $M < 10^4$  механическое поле не влияет на величины  $T_f$ , для ПС с  $M \sim 10^6$  зависимость  $\Delta T - \gamma$  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  $\Delta T$

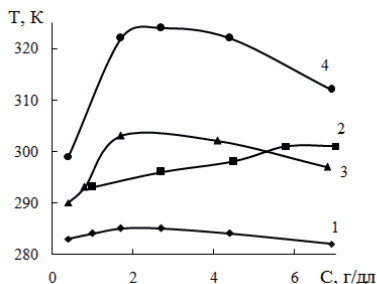
– напряжение сдвига ( $\tau$ ). Улучшение растворимости компонентов (уменьшение  $\Delta T$ ) начинается для каждого полимера с разных  $\tau$ .

В работах [111, 112] 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).



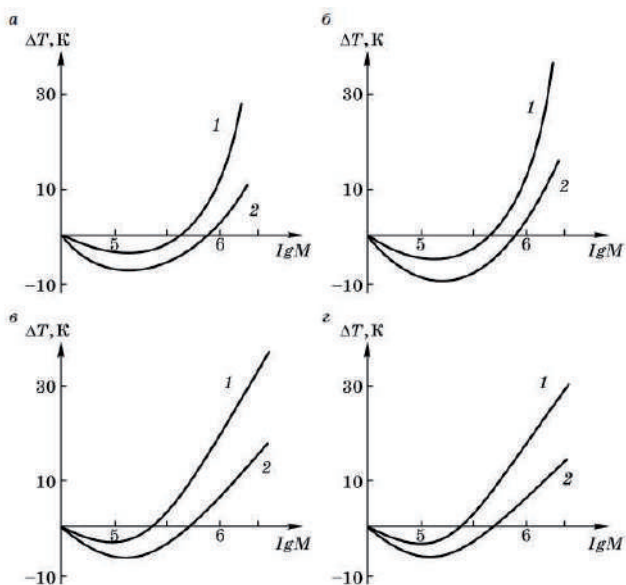
**Рис. 2.4**

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



**Рис. 2.5**

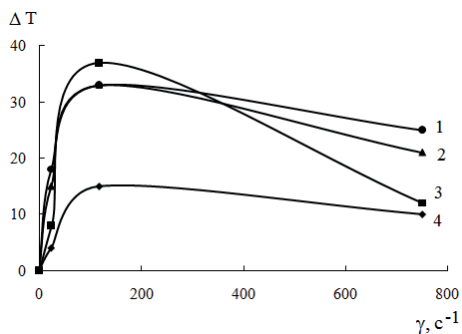
Пограничные кривые для системы ПС ( $M_n = 3.0 \times 10^6$ ) – ди(2-этилгексил)фталат.  $\gamma = 0$  (1), 750 (2), 24 (3) и 118  $c^{-1}$  (4)



**Рис. 2.6**

Зависимость  $\Delta T$  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)  $^{\circ}\text{C}^{-1}$



**Рис. 2.7**

Зависимость  $\Delta T$  от  $\gamma$  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  $\gamma$  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 растворимость компонентов улучшается при течении ( $\Delta T < 0$ ), в концентрированных – ухудшается ( $\Delta T > 0$ ). Чем больше  $M$  полимера и чем выше  $\gamma$ , 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:  $c^* = 1/[\eta]$  [113], 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  $\Delta T$  от  $M$  полистирола для эквiconцентрированных 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 [114] 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  $\gamma$  (о наличии таких слоев говорится в монографии [83]), 2 – слои, образующиеся в плохих растворителях при высоких  $\gamma$ , достигающие по толщине нескольких миллиметров и блокирующих капилляр, что приводит к росту  $\tau$ . В таких случаях говорят об образовании гелеподобных частиц. Авторы [114] 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  $2 \times 10^{-5}$  рад/с), невозмущенное ни адсорбцией, ни фазовым разделением, 2 – течение, при котором  $\tau$  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  $\tau$  (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  $\tau$ . Растворы при этом начинают мутнеть (при скоростях больше 3 рад/с), что обусловлено жидкостным расслаиванием по спиновальному 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  $\tau$  пограничные кривые и ВКТР смещаются в область более высоких температур. В табл. 2.2 приведены результаты проведенного ими анализа.

Таблица 2.2.

Системы полимер – растворитель, проявляющие аномалии течения

Система	Геометрия узла реометра	Тип поведения	Литература
ПС - толуол	капилляр	1	115, 116, 114
ПС - декалин	капилляр	1	114
ПС - хлороформ	капилляр	1	117
ПС - диметилфталат	- конус - плоскость	3	118
ПС - диоктилфталат	- коаксиальные цилиндры	2 или 3	92
ПС - диоктилфталат	- капилляр	2	92
ПЭ - ксилол	коаксиальные цилиндры	2	119
ПЭ - декалин	коаксиальные цилиндры	3	120
ПЭ - декалин	капилляр	2	121
ПАА - вода	капилляр	1	122
Протеины - вода	осциллирующая пластина	3	123
ПВС - вода	коаксиальные цилиндры	3	119

Система	Геометрия узла	Тип поведения реометра	Литература
ПММА диметилфталат	- конус	- плоскость 2 и 3	118
ПММА диметилфталат	- коаксиальные цилиндры	2	116
ПММА диметилфталат	- капилляр	2	116
ПММА хлорнафталин	- конус	- плоскость 2	124
ПММА хлорнафталин	- коаксиальные цилиндры	2	116
ПММА - ксилол	коаксиальные цилиндры	2	116

Влияние механического поля на фазовые переходы в растворах, в которых реализуется как жидкостное, так и кристаллическое разделение фаз, впервые изучено в работах [125 - 127] 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 ( $\Delta T \sim 10 - 16$  К) 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.

### 2.3. Фазовые переходы в гелеобразующих системах

В работе [128] 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. Возрастания вязкости при сдвиге оказалось возможным описать уравнением Аврами, обычно используемым для описания кристаллизации полимеров [129]. Явление гелеобразования при течении обнаружено для водных растворов поливинилового спирта [130], желатины [69], гидроксипропилагуара [131], а также для системы полидиметилсилоксан – метилэтилкетон [101].

Система полиакрилонитрил – пропиленкарбонат была изучена в работе [132]. 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 [68, 127]: 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.

#### *2.4. Термодинамические параметры взаимодействия между компонентами деформируемых растворов полимеров*

Деформирование приводит к изменению структуры и температуры фазовых переходов полимерных систем [16, 62, 133]. Теоретическому рассмотрению этой проблемы посвящено достаточно много работ, обобщенных в [62, 134, 135], в которых в основном рассматриваются системы с аморфным расслаиванием. Сведения о расчете фазовых диаграмм и термодинамических параметров взаимодействия между компонентами деформируемых систем с кристаллическим разделением фаз отсутствуют. В данном разделе изложено теоретическое рассмотрение фазового поведения

деформируемых растворов и смесей полимеров с кристаллическим и аморфным разделением фаз.

Согласно теории Флори – Хаггинса [121], изменение химического потенциала полимера при образовании раствора в низкомолекулярной жидкости в статических условиях определяется уравнением:

$$\Delta\mu_{2\text{ стат}} / RT = \ln\phi_2 - (r-1)\phi_1 + \chi_{\text{стат}}\phi_1^2,$$

где  $\phi_2$  и  $\phi_1$  – объемные доли полимера и растворителя соответственно,  $r$  – степень полимеризации полимера.

Для раствора полимера в динамических условиях (при течении) можно записать аналогичное уравнение

$$\Delta\mu_{2\text{ дин}} / RT = \ln\phi_2 - (r-1)\phi_1 + \chi_{\text{дин}}\phi_1^2$$

Изменение химического потенциала компонента связано с его парциальной энтропией и энтальпией смешения:

$$\Delta\mu_{2\text{ стат}} = \Delta h_{2\text{ стат}} - T\Delta s_{2\text{ стат}}$$

$$\Delta\mu_{2\text{ дин}} = \Delta h_{2\text{ дин}} - T\Delta s_{2\text{ дин}}$$

При течении происходит разворачивание макромолекулярных клубков и ориентация цепей по направлению течения. Это приводит к изменению энтропии полимерного компонента на величину ориентационной энтропии  $\Delta S_{\text{ор}}$ . В работах [62, 136-141] эти величины были рассчитаны для ряда полимеров в деформируемых растворах и смесях. Как правило, изменением парциальной энтальпии смешения полимера пренебрегают [62], т.е. принимают  $\Delta h_{2\text{ стат}} \approx \Delta h_{2\text{ дин}}$ . Величину  $\Delta s_{2\text{ дин}}$  можно записать, как  $\Delta s_{2\text{ дин}} = \Delta s_{2\text{ стат}} + \Delta S_{\text{ор}}$ . Тогда можно записать:

$$\Delta\mu_{2\text{ дин}} = \Delta h_{2\text{ стат}} - T(\Delta s_{2\text{ стат}} + \Delta s_{2\text{ ор}}) = \Delta h_{2\text{ стат}} - T\Delta s_{2\text{ стат}} - T\Delta S_{\text{ор}} = \Delta\mu_{2\text{ стат}} - T\Delta S_{\text{ор}}.$$

Отсюда следует:

$$\Delta\mu_{2\text{ дин}} - \Delta\mu_{2\text{ стат}} = -T\Delta S_{\text{ор}}$$

или

$$\Delta\mu_{2\text{ дин}} / RT - \Delta\mu_{2\text{ стат}} / RT = -\Delta S_{\text{ор}}/R = (\chi_{\text{дин}} - \chi_{\text{стат}})\phi_1^2$$

Отсюда следует, что  $\Delta\chi = (\chi_{\text{дин}} - \chi_{\text{стат}}) = -\Delta S_{\text{ор}}/R\phi_1^2$

или

$$\chi_{\text{дин}} = \chi_{\text{стат}} - \Delta S_{\text{ор}}/R\phi_1^2$$

Величина  $\Delta S_{\text{ор}}$  связана, как это было показано в работе [142], с коэффициентом молекулярного растяжения при деформировании:

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

Подставляя значение  $\Delta S_{\text{ор}}$ , получаем соотношение

$$\chi_{\text{дин}} = \chi_{\text{стат}} - 3(1 - \alpha^2)/2\phi_1^2$$

Это уравнение позволяет рассчитывать термодинамический параметр взаимодействия между компонентами в деформируемых системах, если известна величина этого параметра для системы в статических условиях.

#### 2.4.1. Системы с кристаллическим разделением фаз

Для анализа системы кристаллизующийся полимер – растворитель в статических условиях обычно применяют уравнение [1], основанное на теории Флори – Хаггинса:

$$1/T_{\text{кр}} - 1/T_{\text{кр}}^0 = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \varphi_2) - \chi_{\text{стат}}(1 - \varphi_2)^2],$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – мольные объемы звеньев полимера и растворителя соответственно,  $\Delta H_2$  – энтальпия плавления полимера, рассчитанная на моль звеньев,  $R$  – газовая постоянная,  $T_{\text{кр}}$  и  $T_{\text{кр}}^0$  – температуры кристаллизации полимера из раствора и расплава соответственно. .

Для системы кристаллизующийся полимер – растворитель в динамических условиях можно записать

$$1/T_{\text{кр дин}} - 1/T_{\text{кр дин}}^0 = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \varphi_2) - \chi_{\text{дин}}(1 - \varphi_2)^2]$$

или

$$1/T_{\text{кр дин}} - 1/T_{\text{кр дин}}^0 = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} ((1 - \varphi_2) - [\chi_{\text{стат}} - 3(1 - \alpha^2)]/2\varphi_1^2)(1 - \varphi_2)^2),$$

где  $T_{\text{кр дин}}$  и  $T_{\text{кр дин}}^0$  – температуры кристаллизации полимера из деформируемого раствора и расплава соответственно. Это уравнение можно переписать следующим образом:

$$1/T_{\text{кр дин}} = 1/T_{\text{кр дин}}^0 + \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [\varphi_1 - \chi_{\text{стат}} \varphi_1^2 + 1,5(1 - \alpha^2)]$$

Это уравнение позволяет рассчитать кривую ликвидуса для заданного значения коэффициента растяжения макромолекул при известной величине  $\chi_{\text{стат}}$ .

Следует отметить, что эти уравнения неприменимы к очень концентрированным растворам и расплавам полимера. Это связано как с ограниченностью применения самой теории Флори – Хаггинса к концентрированным растворам, так и с тем, что для этих систем  $\varphi_1 \rightarrow 0$  или  $\varphi_1 = 0$ , и уравнения теряют физический смысл.

Для анализа смесей кристаллизующийся полимер – аморфный полимер в статических условиях применяют соотношение [1]

$$1/T_{кр стат} - 1/T_{кр стат}^0 = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi_{стат} (1 - \phi_2)^2$$

Для этой же системы в динамических условиях можно записать

$$1/T_{кр дин} - 1/T_{кр дин}^0 = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} \chi_{дин} (1 - \phi_2)^2,$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – мольные объемы звеньев кристаллизующегося и аморфного полимера соответственно,  $\Delta H_2$  – энтальпия плавления кристаллического полимера, рассчитанная на моль звеньев,  $R$  – газовая постоянная. Это уравнение можно переписать следующим образом

$$1/T_{кр дин} - 1/T_{кр дин}^0 = - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [\chi_{стат} - 3(1 - \alpha^2)/2\phi_1^2](1 - \phi_2)^2$$

или

$$1/T_{кр дин} = 1/T_{кр дин}^0 - \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [\chi_{стат} \phi_1^2 - 1,5(1 - \alpha^2)]$$

Для расчета температуры кристаллизации полимера из расплава можно воспользоваться соотношением:  $T_{кр}^0 = \frac{\Delta H_{кр}}{\Delta S_{кр}}$ , где  $\Delta H_{кр}$  и  $\Delta S_{кр}$  – энтальпия и

энтропия кристаллизации полимера, равные энтальпии и энтропии плавления со знаком минус. В динамических условиях  $T_{кр дин}^0 = \frac{\Delta H_{кр стат}}{\Delta S_{кр стат} - I \Delta S_{ор} I}$  или

$$T_{кр дин}^0 = \frac{\Delta H_{кр стат}}{\Delta S_{кр стат} - I 1,5 R (1 - \alpha^2) I}$$

Это уравнение позволяет рассчитать температуру кристаллизации полимера из деформируемого расплава для разных величин коэффициента молекулярного растяжения  $\alpha$ .

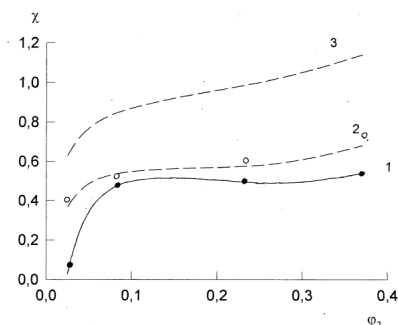
Рассчитаны кривые ликвидуса и параметры термодинамического взаимодействия между компонентами следующих систем с кристаллическим разделением фаз: ПЭГ ( $M_w = 2000$ ) – п-ксилол, ПЭГ ( $M_w = 2000$ ) – толуол, ПЭ ( $M_n = 2 \times 10^5$ ) – п-ксилол и ПЭ ( $M_n = 3.4 \times 10^5$ ) – ПММА ( $M_n = 2 \times 10^5$ ).

В расчетах для системы ПЭГ – п-ксилол использовали следующие значения величин:  $\Delta H_2 = 8650$  Дж/моль [144],  $V_2 = 35.5 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль [143],  $V_1 = 123.1 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль [144],  $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 2.77 \times 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>; для системы ПЭ – п-ксилол:  $\Delta H_2 = 4000$  Дж/моль [1],  $V_2 = 30.43 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль [143],  $V_1 = 123.1 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>/моль

[144],  $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 5.14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ; для системы ПЭГ – толуол:  $\Delta H_2 = 8650 \text{ Дж/моль}$

[1],  $V_2 = 35.5 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  [143],  $V_1 = 106.1 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  [89],  $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 3.214 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ; для системы ПЭ ( $M_n = 3.4 \times 10^5$ ) – ПММА ( $M_n = 2 \times 10^5$ ): экспериментально определенную энтальпию плавления ПЭ  $\Delta H_2 = 2700 \text{ Дж/моль}$ ,  $V_2 = 30.4 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  [143],  $V_1 = 84.8 \times 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$  [89],  $\frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} = 11 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ .

Рассчитанные величины  $\chi$  системы ПЭГ – п-килол приведены на рис. 2.8.



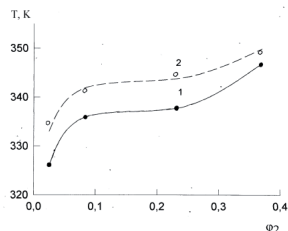
**Рис. 2.8**

Концентрационные зависимости  $\chi$  системы ПЭ – п-килол в статических (1) и динамических (2 - 3) условиях:  $\alpha = 1.02$  (2) и  $1.10$  (3)

Видно, что с увеличением  $\alpha$  величина термодинамического параметра взаимодействия между компонентами возрастает. Это свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами, что согласуется с экспериментальными данными [62, 137-140]. Значения  $\chi$  для  $\alpha = 1.02$  хорошо согласуются с данными о  $\chi$ , рассчитанными по экспериментальным данным о температурах фазовых переходов. Аналогичные зависимости были обнаружены и для других систем.

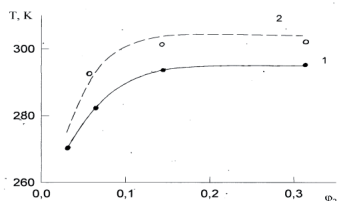
На рис. 2.9 – 2.11 приведены экспериментальные и рассчитанные фазовые диаграммы систем ПЭ – п-килол, ПЭГ – толуол и ПЭГ – п-килол.





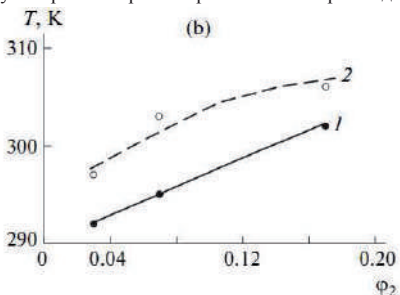
**Рис. 2.9**

Пограничные кривые системы ПЭ – п-ксилол в статических условиях (1) и при скорости сдвига  $114 \text{ с}^{-1}$  (2, кружки); пунктиром изображена рассчитанная кривая для  $\alpha=1.02$



**Рис. 2.10**

Пограничные кривые системы ПЭГ – толуол в статических условиях (1) и при скорости сдвига  $114 \text{ с}^{-1}$  (2, кружки); пунктиром изображена рассчитанная кривая для  $\alpha=1.04$



**Рис. 2.11**

Пограничные кривые системы ПЭГ – п-ксилол в статических условиях (1) и при скорости сдвига  $114 \text{ с}^{-1}$  (2, кружки); пунктиром изображена рассчитанная кривая для  $\alpha=1.025$

Рассчитанные величины  $T_{\text{кр дин}}$  согласуются с экспериментально определенными температурами фазового перехода (кружки на рисунках) в пределах погрешности 1.5 – 3 К. Аналогичные результаты были получены и для системы ПЭ – ПММА.

#### 2.4.2. Системы с аморфным расслаиванием

Проведены расчеты для следующих систем с аморфным расслаиванием: ПС ( $M_w = 3.3 \times 10^6$ ) – ди-(2-этилгексил)фталат и ПС ( $M_w = 3.3 \times 10^6$ ) – циклогексан. Фазовые диаграммы систем приведены на рис. 2.12 и 2.13.

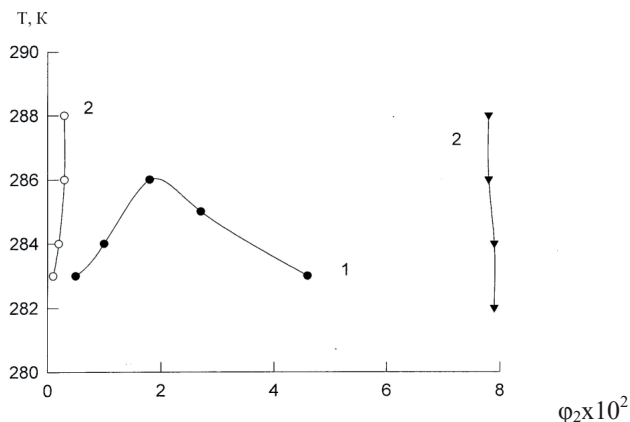


Рис. 2.12

Фазовая диаграмма системы ПС – ди-(2-этилгексил)фталат: 1 – экспериментально определенная бинодаль в статических условиях, 2 – рассчитанная спинодаль для  $\alpha = 1.05$

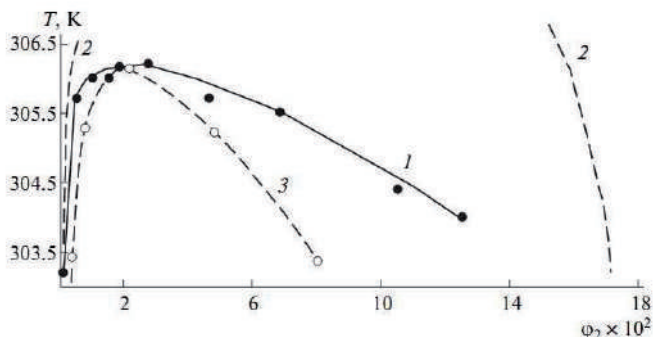


Рис. 2.13

Фазовая диаграмма системы ПС – циклогексан: 1, 3 – экспериментально определенные бинодаль (1) и спинодаль (3) в статических условиях, 2 – рассчитанная спинодаль для  $\alpha = 1.05$ .

Данные по составам сосуществующих фаз использовали для расчета термодинамического параметра взаимодействия между компонентами в статических условиях с помощью уравнения [145]:

$$\chi_1 = \frac{\frac{\ln(\varphi_1''/\varphi_1')}{r_1} - \frac{\ln(\varphi_2''/\varphi_2')}{r_2}}{2(\varphi_2' - \varphi_2'')},$$

где  $\varphi_1''$  и  $\varphi_1'$ , а  $\varphi_2''$  и  $\varphi_2'$  – объемные доли растворителя и ПС в сосуществующих фазах соответственно,  $r_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента. Критическое значение  $\chi_{1\text{крит}}$  рассчитывали по уравнению [121].

$$\chi_{1\text{крит}} = 0,5x(1 + 1/r_2^{0,5})^2$$

Следует отметить, что использованные уравнения не учитывают концентрационную зависимость параметра взаимодействия между компонентами. При низких температурах рассчитанная величина  $\chi_1$  больше его критического значения, что свидетельствует о появлении концентрационно – температурной области, в которой компоненты не совмещаются. С повышением температуры величина  $\chi_1$  уменьшается и становится меньше  $\chi_{1\text{крит}}$ , что говорит о совместимости компонентов во всем диапазоне составов при высоких температурах. Критическая температура растворения, отвечающая температуре равенства  $\chi_1 = \chi_{1\text{крит}}$ , хорошо совпадает с экспериментально определенной ВКТР. Для системы ПС – ДЭГФ  $\chi_{1\text{крит}} = 0.5056$ , ВКТР<sub>эксп</sub> = 286.0 К, ВКТР<sub>теор</sub> = 286 К, для системы ПС – циклогексан  $\chi_{1\text{крит}} = 0.5056$ , ВКТР<sub>эксп</sub> = 306.2 К, ВКТР<sub>теор</sub> = 306.4 К.

Данные о  $\chi_1$  в статических условиях использовали для расчета термодинамического параметра взаимодействия между компонентами в условиях деформирования для  $\alpha=1.05$ . Расчет проводили для раствора критического состава. Для систем ПС – ДЭГФ и ПС – циклогексан  $\varphi_{2\text{крит}} = 0.017$  и  $\varphi_{2\text{крит}} = 0.020$  соответственно. Деформирование приводит к увеличению термодинамического параметра взаимодействия, что свидетельствует об ухудшении их взаимной растворимости и согласуется с экспериментом [62].

Полученные данные могут быть использованы для расчета бинодалей данных систем. Однако уравнение бинодали более сложное, чем уравнение спинодали. Поэтому для расчета фазовой диаграммы использовали уравнением спинодали, так как спинодаль расположена близко к бинодали [146]. Уравнение спинодали записывается как

$$\varphi_2^2 + \frac{1}{2\chi}(1 - 2\chi - r^{-1})\varphi_2 + \frac{1}{2r\chi} = 0$$

Для данных систем ширина метастабильной области (между бинодалью и спинодалью) по оси составов составляет несколько процентов [146]. Как

следует из рис. 2.12 и 2.13, деформирование приводит к существенному увеличению области гетерогенности, что согласуется с экспериментом.

Таким образом, предложенные уравнения позволяют рассчитывать величину термодинамического параметра взаимодействия между компонентами и фазовые диаграммы деформируемых полимерных систем как с кристаллическим, так и с аморфным разделением фаз.

## Глава 3

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ КАУЧУКСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

Под совместимостью полимеров, оцениваемой по фазовым диаграммам, понимают их взаимную растворимость [1]. Деформирование приводит не только к существенному изменению взаимной растворимости компонентов, 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 [2 - 5]. Однако нет единого мнения относительно фазового состава смесей этих каучуков. Авторы [3] полагают, что в области низких температур смеси однофазны, а в работах [2, 4, 5] приводятся данные о несовместимости полиизопрена с полибутадиеном. Сведения о совместимости каучуков в динамических условиях практически отсутствуют. Так, до 2000-го года было изучено влияние деформирования на фазовое состояние только для двух тройных систем: ПС – полиизопрен – толуол [6], ПС – ПБ – диоктилфталат [7 - 11]. 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, негомогенной 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 табл. 3.1 приведены результаты исследования фазового равновесия полимерных смесей, содержащих эластомеры. Спинодали смесей, содержащих каучук, определены для систем: полиизобутилен – ПС [16, 17], полиизопрен – ПС [18]. Для большинства смесей эластомеров наблюдается ВКТР, т.е. системы расслаиваются при охлаждении. При этом практически во всех работах исследования проведены для смесей олигомеров с  $M \sim 10^2 - 10^3$ .

Таблица 3.1.

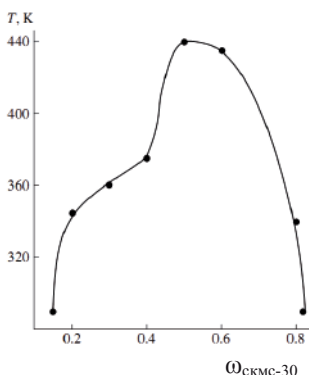
Результаты исследования фазовых переходов в смесях эластомеров

Полимер 1	Полимер 2	Тип КТР	Литература
ПБ	Полиизопрен	НКТР	[12]
ПБ	СКС-45	НКТР > ВКТР	[13, 14]
ПИБ	ППГ	ВКТР	[15]
ПИБ	ПС	ВКТР	[16- 18]
Полиизопрен	ПС	ВКТР	[19, 20]
ПБ	ППГ	ВКТР	[21]
ПИБ	ПДМС	ВКТР	[2]
ПИБ	ПЭ	НКТР	[23]
Полиизопрен	ПЭ	ВКТР	[24]
НК	СКД	НКТР	[3]
СКЭП	Фторкаучук	ВКТР	[25]
ПБ с концевыми группами ОН	ЭД-20	ВКТР	[26, 27]
ПБ с концевыми группами СООН	ЭД-20	ВКТР	[26, 27]
ПДМС	ППГ диацетат	ВКТР	[28]
ПДМС	ППГ	ВКТР	[28, 29]
СКС-30	<i>цис</i> -ПБ	ВКТР	[30]
СКЭПТ	Фторкаучук	ВКТР	[3]
НК	СКД	ВКТР	[3]
ПХП	СКН-10	ВКТР	[31]
ПХП	СКН-18	ВКТР	[31, 32]
ПХП	СКН-30	ВКТР	[31, 32]
ПХП	СКН-40	ВКТР	[31, 32]
ПБ	СКС	ВКТР	[33, 34]

Полимер 1	Полимер 2	Тип КТР	Литература
ПБ	ПБ дейтерированный	ВКТР	[35]
ПБ	СКС-45	НКТР > ВКТР	[36]
Полибутен	Сополимер метилстирола винилтолуолом	$\alpha$ -с ВКТР	[37]
ПБ	ПС	ВКТР	[34, 38, 39]
Полиизопрен хлорированный	СЭВА	НКТР	[40]
СКМС-30	ПС	ВКТР	[41]

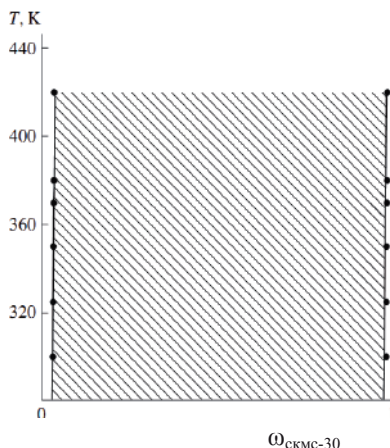
Примечание: ППГ – полипропиленгликоль, СКЭПТ – синтетический каучук этиленпропиленовый тройной, СКН – синтетический каучук нитрильный, СЭВА – сополимер этилена и винилацетата, СКМС – синтетический каучук метилстирольный.

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 [42 – 44] и ПБ – полихлоропрен [45]. Фазовая диаграмма системы СКМС-30 – СКИ-3 дана на рис. 3.1 [42]. Эта система обладает ВКТР 437 К. На рис. 3.2 представлена фазовая диаграмма системы СКМС-30 – СКЭПТ [42]. В широком диапазоне составов и температур указанные полимеры несовместимы. ВКТР находится в области очень высоких температур и практически не достигается.



**Рис. 3.1**

Фазовая диаграмма системы СКМС-30 ( $M_\eta = 7 \times 10^5$ ) – СКИ-3 ( $M_\eta = 6 \times 10^5$ )



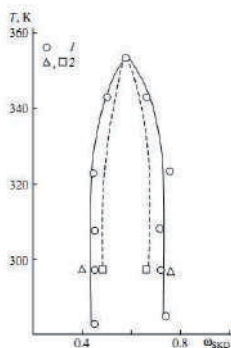
**Рис. 3.2**

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

Полученные результаты согласуются с данными о зависимости средней удельной энергии Гиббса смешения  $\Delta g_x$  СКМС-30 и СКЭПТ от состава композиции [42]. 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, 46]. Из-за большой вязкости системы макрорасслаивание не происходит, и образуются микрогетерогенные коллоидные системы [2]. Такой тип зависимости энергии Гиббса от состава наблюдается для многих смесей полимеров, в том числе для смесей каучуков [43, 47]. Отрицательные значения энергии Гиббса при наличии двухфазной структуры смесей связывают с сегментальной взаимной растворимостью полимеров и образованием высококоразвитого переходного слоя. По-видимому, аналогичное явление имеет место и для смесей СКИ-3 – СКМС-30.

Бинодаль и спинодаль системы СКИ-3 – СКД показаны на рис. 3.3 [43].





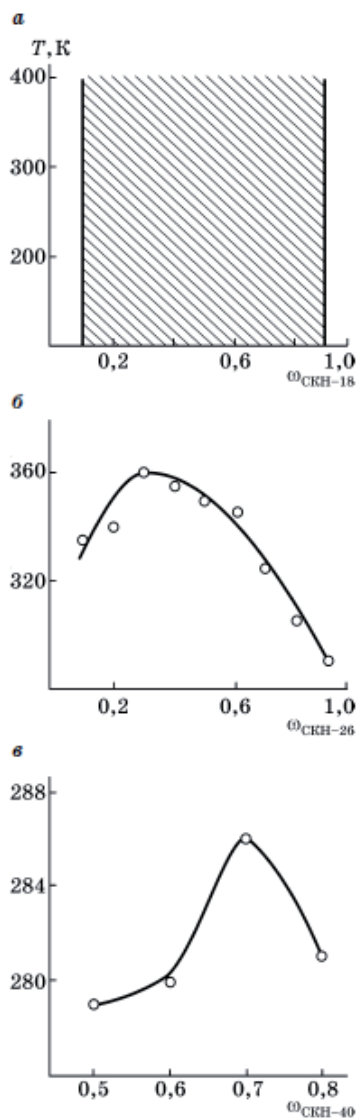
**Рис. 3.3**

Фазовая диаграмма системы SKI-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 [2]. 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 SKI-3 – СКД [2]. Для этой системы характерна сегментальная взаимная растворимость, о наличии которой свидетельствуют отрицательные значения  $\Delta g_x$  [43]. Вследствие этого на межфазной границе образуется высокоразвитый переходный слой, обнаруженный методом радиотермолюминисценции [2]. Из фазовых диаграмм (рис. 3.1 – 3.3) следует, что метилстирольный каучук лучше совмещается с изопреновым, чем с этиленпропиленовым каучуком. Наибольшее взаимодействие наблюдается для SKI-3 с СКД, которые являются ближайшими гомологами (звенья макромолекул отличаются только на  $\text{CH}_2$ -группу).

На рис. 3.4 приведены фазовые диаграммы систем НЦ – СКН-18, НЦ – СКН-26, НЦ – СКН-40 [47]. В изученном диапазоне температур и составов НЦ и СКН-18 несовместимы. 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 [47]. Улучшение совместимости нитрильного каучука с НЦ способствует не только понижению ВКТР, но и 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].



**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)

В работе [45] 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  $\chi$  составляет  $\sim 0.003$ . Фазовые диаграммы каучуксодержащих систем с ВКТР приведены для систем СКМС-30–ПС [68, 69], ПЭ–ПДМС [50], фенолформальдегидный олигомер–СКН [51], ПВХ–СКН [52], ПЭ–ПДМС, ПДМС–ПДЭС, ПС–СКС, ПХП–СКН-18 [53]. Для всех систем обнаружено увеличение области гетерогенности и повышение ВКТР с ростом М компонентов.

### *3.2. Фазовые переходы в деформируемых смесях каучуков*

До настоящего времени изучены только три системы полимер – полимер, содержащие каучук. В работах [54, 55] методом неупругого рассеяния света исследован молекулярный механизм гомогенизации системы ПБ – СКС (ВКТР выше  $400^{\circ}\text{C}$ ), 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 [56, 57], в которой авторы обнаружили обратимую гомогенизацию смесей в сдвиговом поле.

В работе [58] 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*

#### *3.3.1. Фазовые диаграммы систем в статических условиях*

В табл. 3.2 приведены системы, для которых изучено фазовое равновесие в работах [13, 59 – 74]. 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	[13]
НК	ПММА	Бензол	[54]
НК	ПММА	Бутилацетат	[54]
ПБ	ПС	$\text{CCl}_4$	[55 - 62]
ПИБ	ПДМС	$\text{CCl}_4$	[55]
ПБ	ПС	Стирол	[63, 64]
СКЭП	ПС	Стирол	[64]
ПБ	ПС	Тетрагидрофуран	[65]
ПИБ	ПС	Толуол	[66]
ПБ	ПС	Тетралин	[59 - 62, 67]
ПИБ	ПДМС	Фенетол	[67]
ПБ	ПС	Толуол	[57, 58, 68]
ПБ	ПС	Бензол	[57, 58, 59, 89]

В последнее время в широком диапазоне температур изучены фазовые переходы в растворах смесей СКМС, СКН и СКИ-3 [75 – 77], ПС с ПБ [78]. Для растворов индивидуальных каучуков характерна НКТР, лежащая в области температур выше температуры кипения растворителя. Впервые бинодали такого рода наблюдали в работе [79], а позже – в работах [80 – 84]. Фазовый распад систем при нагревании вызван разностью коэффициентов термического расширения полимера и растворителя [1, 84].

На рис. 3.5 приведены пограничные кривые системы СКН-18 – СКМС-10 – этилацетат.

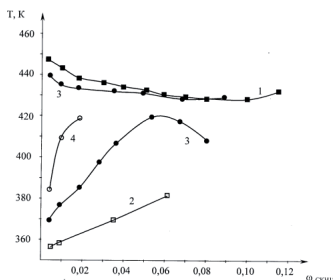
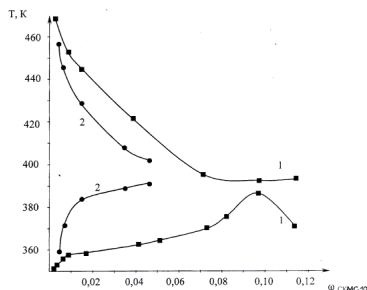


Рис. 3.5 а

Пограничные кривые систем СКН-18 ( $M_n = 8,4 \times 10^5$ ) – СКМС-10 ( $M_n = 1,0 \times 10^5$ ) – этилацетат с разным содержанием СКМС-10: 0 (1), 0,5 (2), 1,0 (3) и 1,25 масс. % (4)



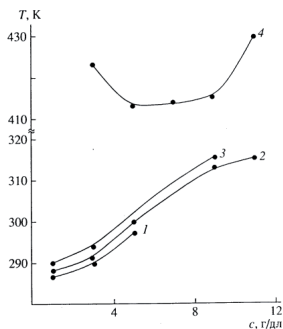
**Рис. 3.5 б**

Пограничные кривые системы СКН-18 ( $M_n = 8.4 \times 10^5$ ) – СКМС-10 ( $M_n = 1.0 \times 10^5$ ) – этилацетат с содержанием СКН-18: 0 (1) и 1.0 масс. % (2)

Системы расслаивается 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.

Пограничные кривые системы СКН-18–СКМС-10–этилацетат с небольшим содержанием СКН-18 представлены на рис. 3.5 б. Добавление 1 % СКН-18 способствует заметному увеличению области гетерогенности в системе. Такое же явление обнаружено в работе [85] для системы ПС – (сополимер стирол–акрилонитрила) – толуол. При этом существенно изменяются  $T_{\phi}$  как при высоких, так и при низких температурах. Фазовая диаграмма этой тройной системы может быть отнесена к типу диаграмм “песочные часы”. Аналогичные фазовые диаграммы обнаружены для системы СКН-26 – этилацетат с разными добавками СКМС-10, расслаивающейся как при нагревании, так и при охлаждении.

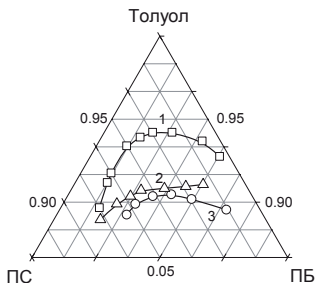
На рис. 3.6 приведены пограничные кривые системы (СКИ : СКД = 1 : 1 мас. ч.) – (толуол : этилацетат = 1:4 об. ч.).



**Рис. 3.6**

Пограничные кривые систем СКИ-3 ( $M_n=1.3 \times 10^6$ ): СКД ( $M_n=2.2 \times 10^5$ ) (1:1 масс. ч.) – толуол : этилацетат (1:4 об. ч.):  $\gamma = 0$  (2, 4), 150 (1) и  $670 \text{ c}^{-1}$  (3)

Растворы 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 [78] представлены на рис. 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 ( $M_n = 2.2 \times 10^5$ ) – толуол.  $T = 298$  – 373 (1), 387 (2) и 398 К (3)

### 3.3.2. Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей каучуков

Улучшение совместимости каучука с ПС при течении обнаружено в работе [6] 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 [9, 10]. Установлено, что понижение  $T_{\phi}$  на величину  $\Delta T$  связано со скоростью сдвига  $\gamma$  в диапазоне 6 - 1300  $\text{с}^{-1}$  соотношением

$$\frac{\Delta T}{T_{\phi(\text{смаз.})}} = (2,6 \pm 0,6) \times 10^{-3} \gamma^{0,50 \pm 0,09}$$

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

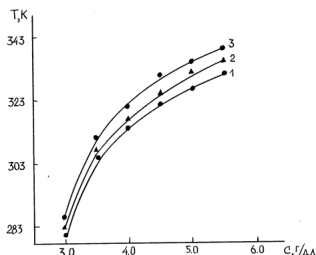
В работе [86] методом рассеяния света обнаружена гомогенизация системы ПС –ПБ – диоктилфталат при течении со скоростью выше критической скорости сдвига  $\gamma_{\text{крит.}}$ . После прекращения деформирования система снова распадалась на фазы. При температурах, близких к температурам помутнения, образование зародышей новых фаз не наблюдалось до 22 часов после понижения скорости сдвига ниже  $\gamma_{\text{крит.}}$ . 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  $\gamma$ , а потом уменьшается, что связано, по-видимому, с разным механизмом фазового распада при малых и больших скоростях сдвига.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучена [87] система дейтерированный ПС – ПБ – диоктилфталат в диапазоне  $\gamma$ : 0 – 600  $\text{с}^{-1}$ . 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 [88] методом малоуглового рассеяния света. Обнаружено, что флуктуации концентрации растут со временем сдвигового деформирования в направлении течения, а угол их ориентации уменьшается от  $45^\circ$  относительно направления течения до постоянной величины, зависящей от скорости сдвига. Изучая дихроизм рассеянного света, авторы работы [21] 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 рис. 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. [89].



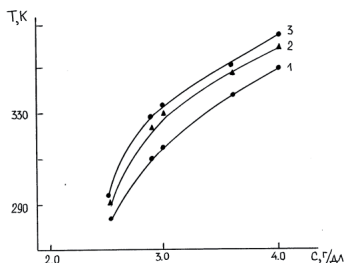
**Рис. 3.8**

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  $540 \text{ c}^{-1}$  (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 [90] с эффектом разворачивания макромолекулярных клубков при деформировании и ориентацией цепей по направлению течения.

Концентрационная зависимость  $\Delta T$  ( $\Delta T$  – разность температур фазового разделения растворов в динамических и статических условиях) описывается кривой с максимумом, как и для растворов индивидуальных полимеров [90]. Увеличение  $\Delta T$  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  $\Delta T$ . При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки начинает препятствовать протеканию ориентационных процессов. Это ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы. Следовательно,  $\Delta T$  уменьшается, но остается больше нуля.

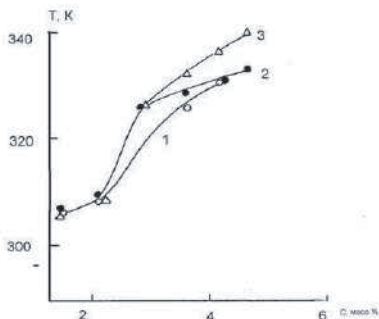
Фазовые переходы в деформируемых растворах смесей СКМС-30 – СКЭПТ в толуоле изучены в работе [89] (рис. 3.9). Деформирование вызывает ухудшение растворимости каучуков, что проявляется в существенном повышении  $T_{\phi}$  (до 20 К). Расширение области гетерогенности обусловлено протеканием ориентационных процессов в системе. Концентрационная зависимость  $\Delta T$  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 [78].



**Рис. 3.9**

Пограничные кривые системы СКМС-30 ( $M_{\eta} = 7.0 \times 10^5$ ) /СКЭПТ ( $M \sim 10^5$ ). (1/2) – толуол:  $\gamma = 0$  (1), 196 (2) и  $540 \text{ c}^{-1}$  (3)

Для системы СКМС-10/СКН-18 – этилацетат обнаружена инверсия влияния деформирования на фазовые переходы (рис. 3.10) [76]. При малых скоростях сдвига  $\gamma$  растворимость улучшается ( $\Delta T < 0$ ), при больших  $\gamma$  – растворимость ухудшается и  $\Delta T > 0$ .



**Рис. 3.10**

Пограничные кривые системы СКМС-10 ( $M_{\eta} = 1.0 \times 10^5$ ) /СКН-18 ( $M_{\eta} = 8.4 \times 10^5$ ) – этилацетат (1 - 3).  $\gamma = 0$  (2), 410 (3) и  $120 \text{ c}^{-1}$  (1)

Аналогичное явление известно для систем полимер – растворитель [90] 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  $\gamma$  преобладает первый фактор, а при больших – второй.

На рис. 3.6 приведены пограничные кривые системы СКИ/СКД – толуол / этилацетат (1/4 об. ч.) [96] которая расслаивается как при охлаждении, так и при нагревании ( $NKTP=413\text{ K}$ ). Для данной системы, как и для системы СКМС-10/СКН-18 (1/1 масс. ч.) – этилацетат, при малых скоростях сдвига  $\gamma$  растворимость улучшается и  $\Delta T < 0$ , при больших  $\gamma$  – растворимость ухудшается и  $\Delta T > 0$ .

### *Закключение*

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  $\Delta VКТР / \Delta M$  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  $\alpha$  компонентов. У растворителя  $\alpha$  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 к ухудшению взаимодействия между компонентами. Это проявляется в повышении ВКТР систем (величина  $\Delta T$  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 [91], 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  $\Delta T$  для деформируемых растворов смесей полимеров описывается в общем случае кривой с максимумом. Увеличение  $\Delta T$  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 ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

### 4.1. Системы с аморфным расслаиванием

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 [2 – 6] предлагают представлять энергию смешения раствора в механическом поле ( $\Delta G_\gamma$ ) как сумму энергии смешения в статических условиях ( $\Delta G$ ) 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  $n_i$ ,  $\phi_i$  - число молей и объемная доля компонента  $i$ ,  $\chi$  - параметр, отражающий взаимодействие растворителя (1) с полимером (2). Энергию  $G_s$ , запасаемую растворов при течении вследствие разворачивания и ориентации макромолекул, можно определить по уравнению [2, 7]:  $G_s = I \tau^2$ , где  $\tau$  – 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,  $\eta_0$  и  $\eta$  – вязкости растворителя и раствора.

Первые расчеты запасенной энергии вблизи  $T_\phi$  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/см<sup>2</sup>,  $I \sim 10^{-3}$  см<sup>3</sup>/дин,  $\chi = 0.5$  и  $\phi_2 = 0.03$  запасенная энергия  $G_s \sim 2 \times 10^{-4}$  кал/см<sup>3</sup>, что по порядку величины совпадает с изменением энергии смешения  $\Delta G' \sim 5 \times 10^{-4}$  кал/см<sup>3</sup>, необходимой для данного изменения  $T_\phi$  раствора. В работе [8] для

системы ПС – ди-(2-этилгексилфталат) рассчитаны концентрационные зависимости  $G_s$  и  $\Delta G'$ , соответствующей изменению  $T_f$  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  $\tau$ . 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  $\Delta T$  – 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  $\chi$  (или  $T$ ) параллельно пограничным кривым для невозмущенной системы. Экспериментально определенные величины  $\Delta T$  растворов ПС в диоктилфталате от 3 до 28 К были предсказаны [9] с погрешностью  $\pm 3$  К. Однако следует отметить, что экспериментальные пограничные кривые с увеличением  $\tau$  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  $\Delta G_\gamma$ ,  $\Delta G$ ,  $G_s$  (рис. 4.1).

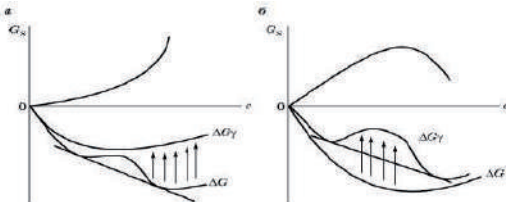


Рис. 4.1

Концентрационные зависимости  $\Delta G$ ,  $\Delta G_\gamma$ ,  $G_s$ : а – гомогенизация системы при течении, б – фазовое разделение системы при течении (пояснения в тексте)

Для растворов полимера с малой  $M$  концентрация максимума  $G_s$  больше критической  $\phi_{2кр}$ , в этом случае увеличивающийся с концентрацией вклад  $G_s$  в  $\Delta G$  системы может привести к изменению формы кривой  $\Delta G - \phi_2$ , что будет отвечать гомогенизации системы при течении. Для растворов полимера с большой  $M$  концентрации максимума  $G_s$  и  $\phi_{2кр}$  становятся сопоставимыми. В этом случае гомогенная система, для которой кривая  $\Delta G - \phi_2$  вогнута книзу (что отвечает термодинамически устойчивому состоянию), в механическом поле расслаивается на две фазы, так как на кривой  $\Delta G_\gamma - \phi_2$  появляются экстремумы. Согласно расчетам Вольфа с соотр., при определенных  $\tau$  растворы полимеров могут расслаиваться на три сосуществующие фазы, и он вводит эвлитическую точку, в которой пересекаются две бинодали, образующиеся при деформировании исходной, отвечающей невозмущенной полем системе.

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:

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

где  $z$  – координационное число в модели квазирешетки,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\varepsilon$  – разность свободных энергий гибкой и жесткой конформации макромолекулы,  $A = Fl/(kT)$ , где  $F$  – растягивающая сила, приложенная к сегменту длиной  $l$ . 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, обнаруженного экспериментально.

Джилберт и Мак-Хью [11] проанализировали два последних приближения, используя уравнение (5.1) 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:

$$\Delta G = kTn_2\{(x-1) - \ln(xz/2) + (x-2)[flnf + (1-f)\ln(1-f) - fln(z-2)]\} + \\ + n_2\{f(x-2)(\varepsilon + Fl)\} + kT\{n_1\ln\varphi_1 + n_2\ln\varphi_2 + \chi xn_2\varphi_1\},$$

где  $x$  – число сегментов длиной l в макромолекуле. Из последних двух уравнений получено выражение для свободной энергии смешения  $\Delta G$ , дифференцированием которого рассчитаны химические потенциалы компонентов и изменение свободной энергии на моль полимера при течении:

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

Авторы [11] показали, что применение уравнения (5.3) 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:

$$\Delta G_\gamma = RT\{N_1\ln\varphi_1 + N_2\ln\varphi_2 + \chi xN_2\varphi_1 - N_2[\ln(x/2) + \ln z - \ln(z-1) + \\ + (x-1)\ln(z/e - 1/e)]\} + N_2G_s,$$

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. Системы с кристаллическим разделением 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:

$$1/T_{пл}^0 - 1/T_{пл} = (R/\Delta H_{пл})[\lambda(6/\pi m)^{1/2} - \lambda^2/2m - 1/\lambda m],$$

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

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

$$1/T_{пл}^0 - 1/T_{пл} = (R/2\Delta H_{пл})m[\lambda^2 + 2/\lambda - 3]$$

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

Повышение температуры плавления при растяжении Флори [18] объясняет уменьшением энтропии полимера на величину ориентационной энтропии  $\Delta S_{ор}$ . 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:  $T_{пл} = \Delta H_{пл}/\Delta S_{пл}$  (в статике),  $T_{пл} = \Delta H_{пл}/(\Delta S_{пл} - I\Delta S_{ор}I)$  (при сдвиге), где  $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta S_{пл}$  – удельные энтальпия и энтропия плавления.

2. Для скорости нуклеации  $N$ :

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

где  $\Delta g$  – свободная энергия образования зародышей,  $B$  – постоянная величина.

Из уравнений следует, что при увеличении скорости сдвига и, следовательно,  $\Delta S_{op}$ , 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:  $I\Delta S_{op}I = \Delta S_{пл}/(1 + T_{пл}/\Delta T)$ , где  $\Delta T$  – изменение температуры кристаллизации полимера, вызванное течением. Полученные значения  $\Delta S_{op}$  по порядку величины совпадают с данными, приведенными в работе [22] для системы поликапроамид – капролактам. Концентрационная зависимость  $\Delta S_{op}$  описывается кривой с максимумом, что свидетельствует об экстремальной зависимости коэффициента молекулярного растяжения, связанного с  $\Delta S_{op}$  [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  $\Delta S_{op}$  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  $\sigma_{12}$ . Из табл. 4.1 следует, что при  $\sigma_{12} > 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup> смешиваемость компонентов при течении ухудшается, а при  $\sigma_{12} < 10^{-4}$

Дж/м<sup>2</sup> - улучшается, так как при малых  $\sigma_{12}$  энергии механического поля достаточно для разрушения зародышей новых фаз.

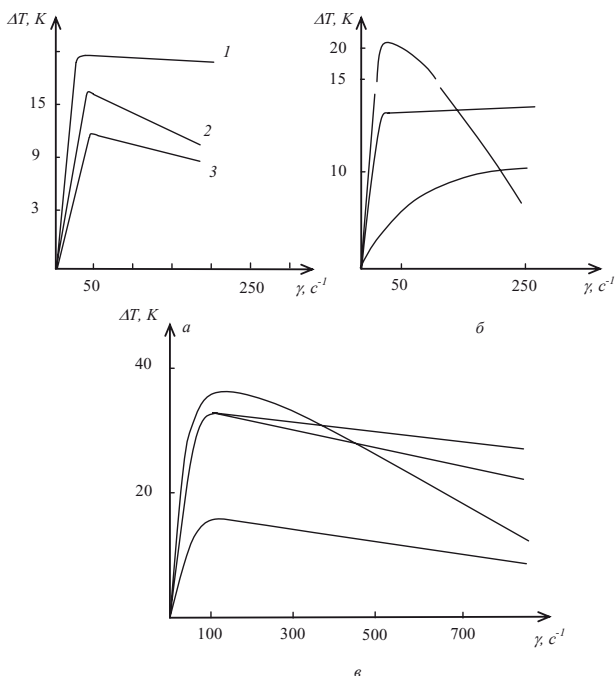
Таблица 4.1.

Величины  $\sigma_{12}$  и влияние деформации сдвига на взаимную растворимость компонентов

Система	$\sigma_{12} \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2 \text{ (293 К)}$	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

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  $T_f$  растворов полимеров,  $M$  которых больше  $10^4 - 10^5$ .

Зависимость  $\Delta T$  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.

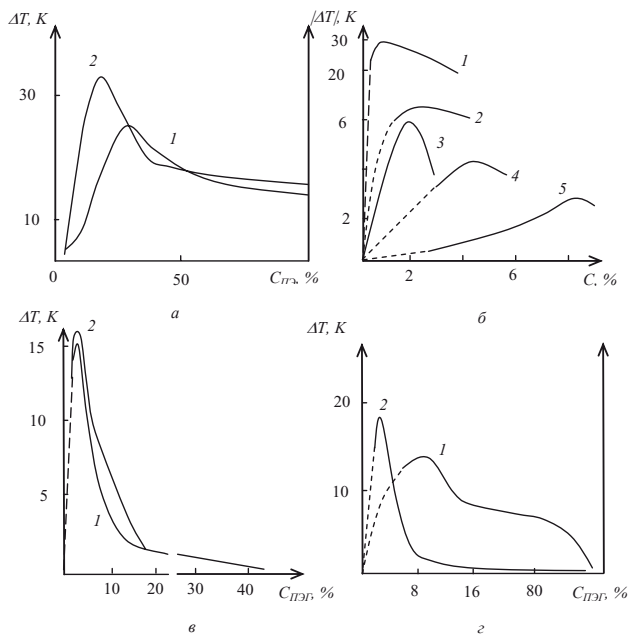


**Рис. 4.2**

Зависимости  $\Delta T$  от  $\gamma$  для систем: а – ПЭГ – 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/мл (4)

Воздействие гидродинамического поля на  $T_{\phi}$  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.



**Рис. 4.3**

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

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 бинадали ( $\Delta T < 0$  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  $\Delta T$  уменьшается. Увеличение  $\tau$  и  $M$  полимера благоприятствует образованию флуктуационной сетки, поэтому концентрация точки инверсии  $c_i$  и концентрация максимума  $\Delta T$  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 СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ ПОЛЕ

### 5.1. Экспериментальные данные

#### 5.1.1. Системы с аморфным расщеплением

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

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

где  $G_s$  – энергия, запасаемая единицей объема системы;  $r$ ,  $r_o$  – длина сегментов при течении и в статических условиях;  $n_i$  – число  $i$ -х сегментов;  $J$  – податливость;  $\tau$  – напряжение сдвига. Авторы [1] показали, что варьируя  $N_I$ , 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<sup>-1</sup> 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  $T_{\phi}$  составило более 10 К. После прекращения течения фазовое разделение восстанавливалось за 20 – 120 секунд в зависимости от температуры и предварительно приложенной скорости растяжения. Давление, вызывающее гомогенизацию, составляло 100 – 200 МПа. Повышение  $T_{\phi}$  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, следовательно, к уменьшению энтропии смешения, что вызывает ухудшение смешиваемости компонентов, и 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 – ПВМЭ 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 – ПВМЭ) 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  $T_{\phi}$  уменьшается, при высоких ( $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{кр}$ ) – 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  $\tau_{кр}$ , необходимое для гомогенизации смеси.

Существенное понижение НКТР ( $\Delta T \sim 40 \text{ К}$ ) при малых  $\dot{\gamma} = 1.5 - 4 \text{ с}^{-1}$  для системы ПС – ПВМЭ 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 спинодальному механизму. Однако эти же авторы в другой работе [10] приводят данные об улучшении смешиваемости компонентов системы ПС – ПВМЭ при сдвиговом течении. Увеличение  $T_{\phi}$  выше статической температуры спинодали  $\Delta T$  связано со скоростью сдвига  $\dot{\gamma}$ :  $\Delta T/T_{\phi} = (0.015 \pm 0.002) \dot{\gamma}^B$ .



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

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  $\Delta T \sim 32$  К гомогенизация реализуется при критическом  $\tau_{кр} = (0.8 - 1.0)10^5$  Па. По реологическим данным этот переход имеет место при несколько больших  $\tau_{кр}$ , чем по данным помутнения. После прекращения деформирования смеси становились гетерогенными со структурой, отвечающей спинодальному распаду.

Хашимото с сотр. [13, 14] изучили с помощью неупругого рассеяния света молекулярный механизм гомогенизации системы полибутилен – сополимер стирола с бутиленом (ВКТР более  $400^{\circ}$  С), вызванный одноосным сжатием. Авторы показали, 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 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 с акрилонитрилом-поликарбонат при очень высоких  $\dot{\gamma} \sim 10^7$  с<sup>-1</sup> [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.

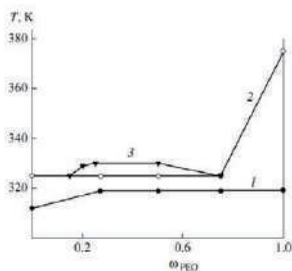
Смеси двух кристаллических полимеров ПП и ПЭ были изучены в работах [30 - 34]. Для системы ПП – ПЭВП было обнаружен эффект разрушения кристаллической фазы полиэтилена (при его концентрации меньше 30 %) в результате больших пластических деформаций. Авторы [30] связывают этот эффект с резким уменьшением размеров сферолитов ПЭВП. При этом происходит и аморфизация ПП. Обработка в аналогичных условиях

ПЭВП к существенному 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 - кебаб 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 ( $M: 2 \times 10^3$  и  $6 \times 10^3$ ). Были определены концентрационные зависимости  $T_{пл}$  и  $T_{кр}$  полиэфиров и их смесей. Обнаружено, что  $T_{пл}$  выше  $T_{кр}$ , что обусловлено релаксационным характером процессов плавления и кристаллизации. Увеличение содержания низкомолекулярного ПЭГ приводит к понижению  $T_{пл}$  смеси. Рассчитанные термодинамические параметры взаимодействия между компонентами  $\chi$  оказались меньше критического значения  $\chi_{крит}$ , что свидетельствует о совместимости полиэфиров в расплаве. Полученные результаты согласуются с данными о  $\chi$  системы ПЭГ ( $M=2 \cdot 10^3$ ) – ПЭГ ( $M=4 \cdot 10^4$ ) [41].

На рис. 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].

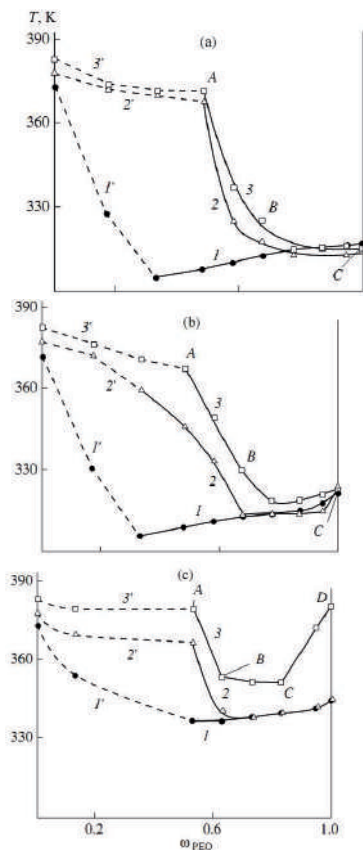


**Рис. 5.1**

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

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.



**Рис. 5.2**

Концентрационные зависимости  $T_{кр}$  (1-3) и  $T_g$  (1'-3') систем ПЭО ( $M = 2 \times 10^3$ ) – ПММА (а), 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  $150 \text{ с}^{-1}$  (3, 3');  $\tau$  (Па) – напряжение сдвига при  $T_{кр}$  смесей.

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 рис. 5.2 приведены результаты исследования процессов кристаллизации и стеклования в системе ПЭО – ПММА в статических условиях и в сдвиговом поле. При охлаждении смесей, обогащенных ПЭО, происходит кристаллическое разделение фаз. Понижение  $T_{кр}$  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 С=О группами ПММА и С – О группами ПЭО, а также за счет образования водородных связей между концевыми группами ОН 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  $T = 273 \text{ K}$ , что обусловлено стеклованием систем. Аналогичное явление обнаружено для системы ПЭГ – полисульфон [58]. Кривые 1' на рис. 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  $T_{кр}$  смесей в статических и динамических условиях приведены на рис. 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  $\tau$  при ее деформировании с постоянной скоростью. Рост вязкости и  $\tau$  вызывает усиление ориентирующего действия механического поля, что приводит к уменьшению энтропии системы и повышению  $T_{кр}$ . 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  $T_{кр}$ . 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  $T_{кр}$ . 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  $\chi$ , что свидетельствует об ухудшении взаимодействия между компонентами. В сдвиговом поле  $\chi$  системы становится больше  $\chi_{крит}$ , это указывает на несовместимость полимеров в расплаве в условиях деформирования. В статических условиях  $\chi < \chi_{крит}$ .

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

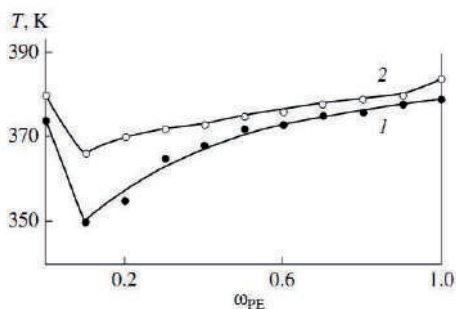


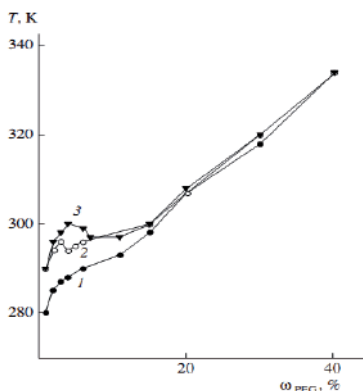
Рис. 5.3

. 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  $150 \text{ с}^{-1}$

Увеличение доли аморфного ПММА в смесях приводит к уменьшению  $T_{кр}$  ПЭ. Следует отметить, что в широком диапазоне составов понижение  $T_{кр}$  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  $\omega_{ПЭ} < 0.1$  из-за стеклования ПММА, препятствующего кристаллизации ПЭ. Деформирование приводит к повышению  $T_{кр}$  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  $\chi$ .

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 ( $T_{пл} = 310$  К) наблюдается кристаллическое разделение фаз при концентрациях ПЭГ  $c < 15$  % и  $c > 90$  %. На рис. 5.4 приведены пограничные кривые системы ПЭГ – ППГ, определенные при разных скоростях сдвига.



**Рис. 5.4**

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

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

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 рис. 5.5.

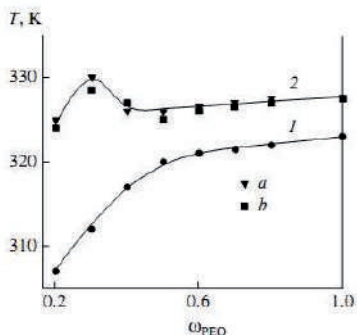


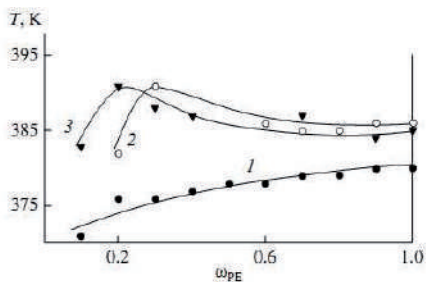
Рис. 5.5

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

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 ( $\Delta T \sim 5\text{-}18 \text{ K}$ ). При этом механическое поле приводит и к качественному изменению пограничных кривых: в области  $0.2 < \omega_{PEO} < 0.3$  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  $\chi$ , что свидетельствует об ухудшении термодинамической совместимости полимеров в деформируемых смесях. В диапазоне составов  $0.2 < \omega_{PEO} < 0.3$  величина  $\chi$  больше критического значения. Следовательно, в деформируемых смесях с данным содержанием ПЭО возможно аморфное расслаивание. В статических условиях величина  $\chi$  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 рис. 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  $150 \text{ c}^{-1}$  (2)

Сдвиговое поле значительно повышает температуры фазового разделения. Зависимость  $\Delta T$  от  $\gamma$  описывается кривой с максимумом. Это свидетельствует об экстремальной зависимости скорости кристаллизации ПЭ от  $\gamma$ , 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 аморфное расслаивание системы в сдвиговом поле. Механическое поле приводит к увеличению  $\chi$ . В сдвиговом поле в диапазоне концентраций  $0.14 < \omega_{\text{ПЭ}} < 0.67$   $\chi$  становится больше критического значения. Это указывает на несовместимость полимеров в деформируемых расплавах.

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

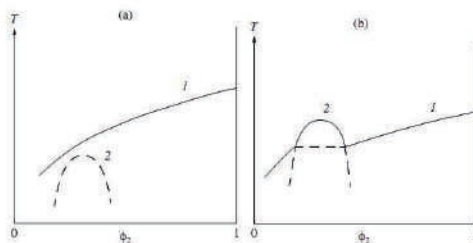
Таблица 5.1.

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	$3 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	150	Повышение $T_{\text{кр}}$ , изменение типа фазового перехода и формы пограничной кривой	62
ПЭО	ПЭГ	$4.1 \times 10^6$	$2 \times 10^5$	700	Повышение $T_{\text{кр}}$ , изменение типа фазового перехода и формы пограничной кривой	39
ПЭО	ПВА	$3.4 \times 10^5$	$1 \times 10^5$	150	Повышение $T_{\text{кр}}$ , изменение типа фазового перехода и формы пограничной кривой	60
ПЭО	ПММА	$3.5 \times 10^6$	$2 \times 10^5$	150	Повышение $T_{\text{кр}}$ , механическое стеклование	44
ПЭО	ПММА	$2 \times 10^4$	$2 \times 10^5$	150	Повышение $T_{\text{кр}}$ , механическое стеклование	44
ПЭГ	ПММА	$2 \times 10^3$	$2 \times 10^5$	150	Повышение $T_{\text{кр}}$ , механическое стеклование	44
ПЭ	ПММА	$3.4 \times 10^5$	$2 \times 10^5$	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. Теоретическое обоснование влияния деформирования на фазовые переходы

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,  $\tau$  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 – сополимер 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:

$$(\mu_A - \mu_A^p) = RT[(1/x_A) \ln \varphi_A + (1/x_A - 1/x_B) \varphi_B + \chi_{AB} \varphi_B^2],$$

где  $\mu_A^p$  и  $\mu_A$  – химические потенциалы моля звеньев индивидуального полимера  $A$  и в смеси соответственно;  $x_A$  и  $x_B$  – степень полимеризации  $A$  и  $B$ ;  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  – объемные доли полимеров  $A$  и  $B$ ;  $\chi$  – параметр Флори – Хаггинса.

При течении свободная энергия образования системы  $\Delta G$  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  $\alpha_i$  – 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]:

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

где  $M_A$  – молекулярная масса звена  $A$  (дискретной фазы); все остальные символы для фазы  $B$ :  $\alpha$  – коэффициент объемного термического расширения,  $\rho$  – 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  $\Delta\mu_{Aэл}$ , авторы [69] пришли к выводу, что гомогенизация системы в сдвиговом поле начинается с некоторого критического значения напряжения сдвига :

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

$$Q = 0,035 \rho_B^2 R/M_A M_C H^2_B.$$

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] предложили учитывать вклад эластической свободной энергии, используя первую разность нормальных напряжений  $N_I$  [75, 76]:

$$\Delta G_{эл} = VN_I / 2,$$

где  $V$  – мольный объем.

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

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

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

Зависимость приведенной разности нормальных напряжений от состава смеси описывается уравнением:

$$N_I = N_{IA} \varphi_A + N_{IB} \varphi_B + \Delta N_I \varphi_A \varphi_B,$$

где  $N_{Ii}$  – приведенная разность нормальных напряжений  $i$ -го компонента,  $\Delta N_I$  описывает отклонение разности нормальных напряжений от аддитивности и зависит от скорости сдвига.

Эластическая энергия, вызванная течением:

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

Энергия смешения в отсутствие течения:

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

где  $r_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента,  $X$  – параметр свободной энергии:

$$X = -2\chi_{AB} U_A / RT + 7c_{VA} \Gamma^2 / 8R,$$

где  $c_{VA}$  – мольная теплоемкость,  $U_A$  – мольная конфигурационная энергия,  $\chi_{AB}$  и  $\Gamma$  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

$$\Delta T^{СП} = \Delta G_{эл}^{СП} / \Delta S^{СП}$$

$$\Delta G_{эл}^{СП} = -P_A^* V_A^* V_A \Delta N_I$$

$$\Delta S^{СП} = 2RT^{СП} (\partial X / \partial T)_{T_{СП}}$$

Для систем с НКТР параметр свободной энергии растет с температурой:  $(dX/dT) > 0$ . Следовательно, знак  $\Delta T$  определяется только знаком  $\Delta N_I$ . Для  $\Delta N_I < 0$   $\Delta T > 0$  и наоборот. Для систем с ВКТР  $(dX/dT) < 0$ . Следовательно,  $\Delta T > 0$  при  $\Delta N_I > 0$ . Уравнения (6.1) и (6.2) можно использовать для расчета бинодалей в статических условиях и в сдвиговом поле.

Экспериментально обнаружено повышение  $T_f$  системы ПММА – сополимер стирола и акрилонитрила на  $\sim 15$  К при увеличении скорости сдвига от 0 до 4  $\text{с}^{-1}$ . Сдвиг подавляет фазовое разделение и увеличивает область гомогенности.

Для системы ПММА – сополимер стирола и акрилонитрила:

$$X_{AB} = \beta \chi_{\text{ММА/стирол}} + (1 - \beta) \chi_{\text{ММА/акрилонитрил}} - \beta(1 - \beta) \chi_{\text{стирол/акрилонитрил}}$$

$$G = \beta \delta_{\text{стирол}} + (1 - \beta) \delta_{\text{акрилонитрил}} - 2\beta(1 - \beta) \chi_{\text{стирол/акрилонитрил}}$$

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

Вольф с сотр. [79, 80] рассчитали 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 показали, что с ростом  $\gamma$  область гомогенности сначала расширяется, затем сужается ниже равновесного значения и 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 ( $\gamma = 0$ )

$$\Delta \mu_A / N_A RT = N_A^{-1} \ln \varphi_A + (N_A^{-1} - N_B^{-1}) \varphi_B + g \varphi_B^2$$

$$\Delta \mu_B / (N_B RT) = N_B^{-1} \ln \varphi_B + (N_B^{-1} - N_A^{-1}) \varphi_A + g \varphi_A^2,$$

где  $N_A$  и  $N_B$  – числа сегментов  $A$  и  $B$  в полимерах,  $g$  – параметр Флори – Хаггинса, не зависящий от  $\varphi_i$ .

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

Вблизи НКТР:

$$g = g_{KP} + g_I(T - T_{KP}), \quad g_I = 10^{-5} \text{ К}^{-1}$$

Запасенная энергия:

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

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

$$\eta / \eta_0 = g^{1.5}(\theta) h(\theta)$$

$$\theta = (\eta / \eta_0)(\gamma \tau_0 / 2)$$

$$g(\theta) = (2/\pi)[\operatorname{arccot} \theta + \theta/(1 + \theta^2)]$$

$$h(\theta) = (2/\pi)[\operatorname{arccot} \theta + \theta(1 - \theta^2)/(1 + \theta^2)^2].$$

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

$$\tau_0 = \tau_R = 6 \eta_0 / (\pi^2 \rho R T)$$

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

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

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

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

где  $\omega_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента.

Выражение для запасенной энергии выглядит следующим образом:

$$G_s = G_{sA} + \omega_B (G_{sB} - G_{sA} - a) + a \omega_B \exp[b(1 - \omega_B^d)],$$

где  $a, b, c, d$  – постоянные, зависящие от  $\gamma$ .

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  $\gamma$  последовательно должны наблюдаться следующие явления: сдвиговое растворение, сдвиговое расслаивание, сдвиговое растворение. С уменьшением  $M$  полимера эти эффекты начинаются при больших  $\gamma$ . 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  $T_{кр}$  обусловлено

уменьшением энтропии цепей кристаллизующегося полимера вследствие их ориентации. Поскольку  $T_{кр} = \Delta H_{кр}/\Delta S_{кр}$ , то уменьшение  $\Delta S_{кр}$  на величину ориентационной энтропии  $\Delta S_{ор}$  вызывает повышение  $T_{кр}$ , так как

$$T_{кр} = \Delta H_{кр}/(\Delta S_{кр} - I\Delta S_{ор}I).$$

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

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

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

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:

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

или

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

Для моля цепей

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

или

$$\Delta S_{ор} = -3R h^2_{стат} (\alpha^2 - 1)$$

Для полимеров в блоке и в растворах полимеров при  $\theta$  – условиях макромолекулы принимают невозмущенные размеры [88]:  $h^2_{стат} = h^2_{\theta} = NA^2$ . Следовательно,

$$\alpha^2 = 1 - 2\Delta S_{ор}/3R$$

Изменение размеров молекул при деформировании:

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

Для смесей и растворов кристаллизующихся полимеров

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

где  $\Delta S_{кр} = -\Delta S_{пл}$ ,  $T_{кр}$  – температура кристаллизации в статических условиях,  $\Delta T$  – изменение  $T_{кр}$ , вызванное механическим полем.

Для систем с аморфным расслаиванием величина  $\Delta S_{ор}$  связана с энергией  $G_s$  (Дж/м<sup>3</sup>), запасаемой единицей объема системы при



деформировании. В пересчете на 1 моль растворенного вещества получаем  $G_s/c$ , где концентрация имеет размерность моль/м<sup>3</sup>. В первом приближении, в соответствии с работой [90], можно принять, что  $\Delta S_{\text{ор}} = -G_s/c\Delta T$ , где  $\Delta T$  – 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

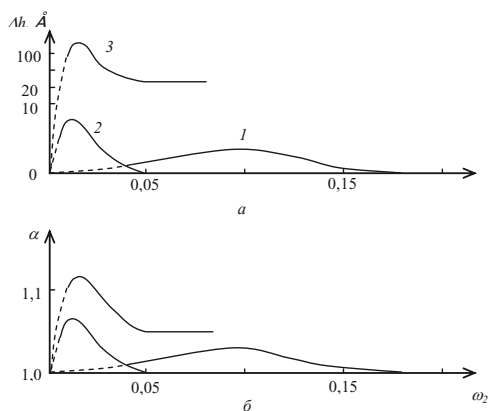
$$G_s = 0.7(\eta_{\gamma \rightarrow 0} - \eta_0)(\eta^2 \gamma_{0.8})^{-1} \tau^2,$$

где  $M$  и  $c$  – молекулярная масса и концентрация (в кг/м<sup>3</sup>) полимера соответственно,  $\gamma_{0.8}$  – скорость сдвига, при которой начальная вязкость ( $\eta_{\gamma \rightarrow 0}$ ) раствора уменьшается на 20 %,  $\eta_0$  и  $\eta$  – вязкости растворителя и раствора соответственно. Следовательно, коэффициент молекулярного растяжения для систем с аморфным разделением фаз определяется (для ньютоновских систем) соотношением:

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

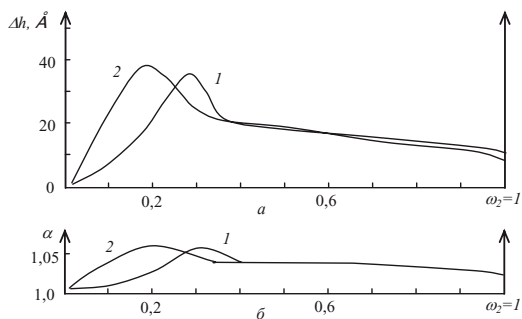
Как следует из этого уравнения, коэффициент молекулярного растяжения при течении увеличивается с ростом напряжения сдвига, молекулярной массы полимера и уменьшается с ростом концентрации полимера и энергии теплового движения молекул. Из уравнения следует также, что с уменьшением  $\Delta T$ , т.е. с ослаблением влияния механического поля на фазовые переходы в системе,  $\alpha$  возрастает, что нелогично. Однако это кажущееся противоречие. Уменьшение  $\Delta T$  неизбежно связано с уменьшением  $\tau$ . Поскольку величина напряжения сдвига входит в уравнение во второй степени, то  $\tau^2$  уменьшается быстрее, чем  $\Delta T$ , следовательно,  $\alpha$  тоже уменьшается.

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



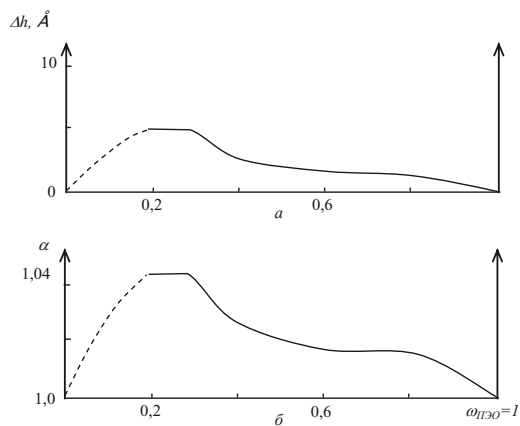
**Рис. 5.8**

Концентрационные зависимости  $\Delta h$  ( $a$ ) и  $\alpha$  ( $b$ ) для систем: ПЭГ ( $M = 1.8 \cdot 10^3$ ) – глицерин/вода (90/10 мас.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  $\gamma = 754 \text{ с}^{-1}$ .



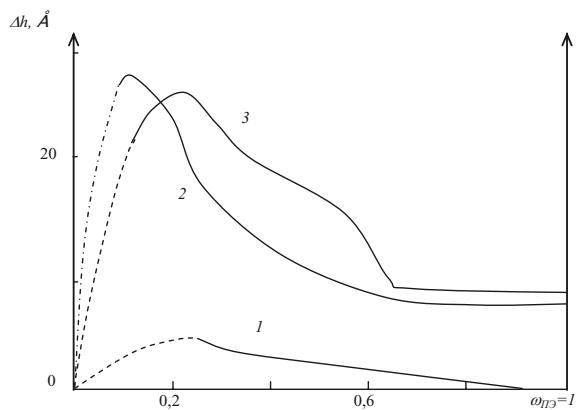
**Рис. 5.9**

Концентрационные зависимости  $\Delta h$  ( $a$ ) и  $\alpha$  ( $b$ ) для системы ПЭ ( $M = 2.3 \cdot 10^5$ ) – п-ксилол,  $\gamma = 47$  (1)  $245 \text{ с}^{-1}$  (2)



**Рис. 5.10**

Концентрационные зависимости  $\Delta h$  (а) и  $\alpha$  (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  $\Delta h$  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 Å в изученном диапазоне скоростей сдвига. Однако во всех случаях коэффициент молекулярного растяжения в изученном диапазоне  $\gamma$  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  $\alpha$  и  $\Delta h$  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  $\Delta T$  – напряжение (скорость) сдвига имеет две точки инверсии, т.е. с ростом  $\tau$  и  $\gamma$  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 ПОЛИМЕРОВ, 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 обратимо - деформируемыми, 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 растворения 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 ( $G_{\text{эл}}$ ):

$$\Delta G = \Delta G_{\text{см}} + \Delta G_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{эл}}$$

$\Delta G_{\text{эл}}$  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

На рис. 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 сшивок в единице объема  $\nu$ , 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 бинадаль на данной диаграмме. Это представляется неверным, поскольку при охлаждении потеря молекулярной растворимости компонентов реализуется только под бинадалью.

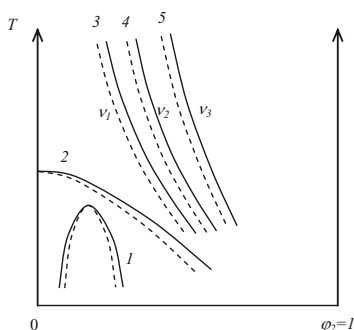


Рис. 6.1

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  $M \rightarrow \infty$ ,  $\nu$  – степень сетчатости ( $\nu_1 < \nu_2 < \nu_3$ ), (-----) – спинодаль

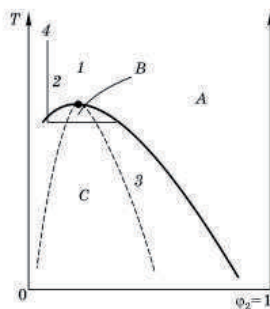


Рис. 6.2

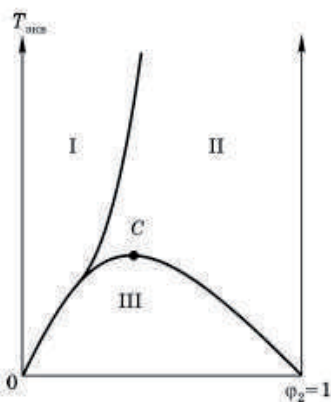
Фазовая диаграмма геля ПАА:

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



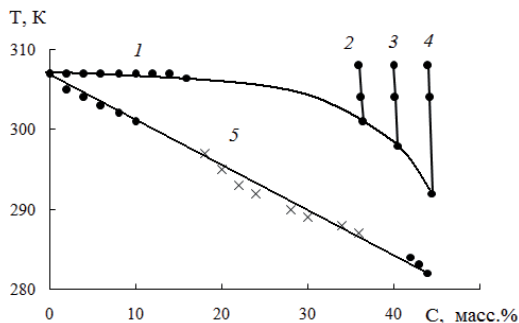
На рис. 6.2 приведена диаграмма, предложенная Танака с сотр. [58] для системы сшитый полиакриламид – ацетон/вода. В области "А" гель устойчив, в области "В" система разделяется на две гелевые фазы с концентрациями полимера, отвечающим пограничной кривой сосуществования. В области "С" гель сокращается,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

Де Женн [30] предложил диаграмму, приведенную на рис. 6.3. Это фазовая диаграмма гелеобразующей системы:  $\phi_2$  – 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, С – критическая точка кривой сосуществования. Высокой температуре отвечает отсутствие узлов. Увеличение числа узлов вызывает понижение температуры.



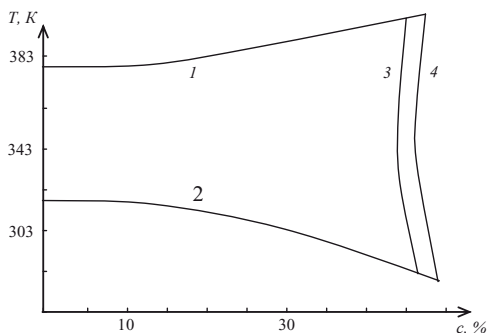
**Рис. 6.3**  
Фазовая диаграмма гелеобразующей системы:  
I – однофазная область (раствор);  
II – однофазная область (гель); III – область фазового распада; C – критическая точка.

На рис. 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 шшитый 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].



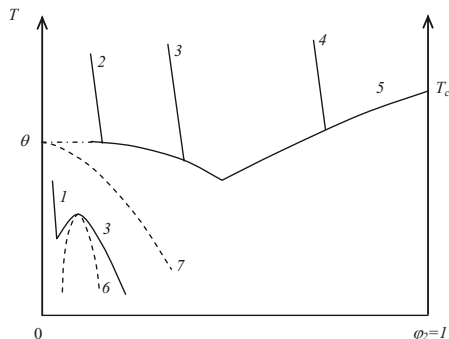
**Рис. 6.5**

Фазовая диаграмма системы шшитый ПС – третбутилацетат: 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  $1/T_{\phi} - M^{-0.5}$  к  $M^{-0.5} \rightarrow 0$  ( $T_{\phi}$  – 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  $\theta$ -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  $\theta$ -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  $T_{\phi}$  – 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  $T_{\phi}$  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].

Обобщенная фазовая диаграмма системы сшитый полимер – низкомолекулярная жидкость изображена на рис. 6.6 [62]. Фазовое поведение геля редко сшитого полимера (кривая 1) эквивалентно поведению растворов. Для такого геля можно определить критическую точку, как это было сделано 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 с  $M \rightarrow \infty$  – растворитель. Температуры точек пересечения кривых набухания (2, 3) с бинодалью (рис.6.6) являются 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].



**Рис. 6.6**

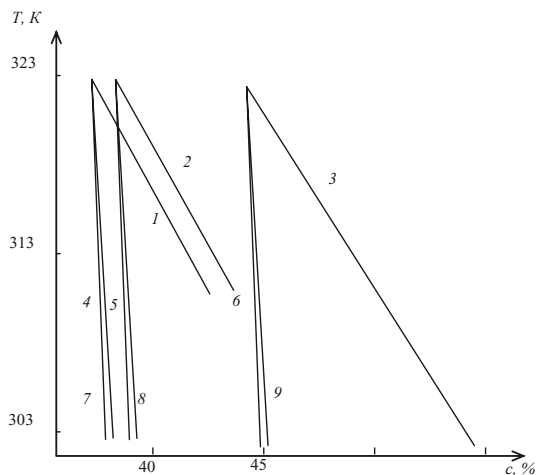
Обобщённая фазовая диаграмма системы сшитый полимер – низкомолекулярная жидкость: (1 – 4) – кривые набухания полимера с разной плотностью узлов сшивки  $v_1 < v_2 < v_3 < v_4$ ; 3, 8 – пограничные кривые растворов линейного полимера с конечной  $M$  (3) и  $M \rightarrow \infty$  (8); 5 – кривая температур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

## 6.2. 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.

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



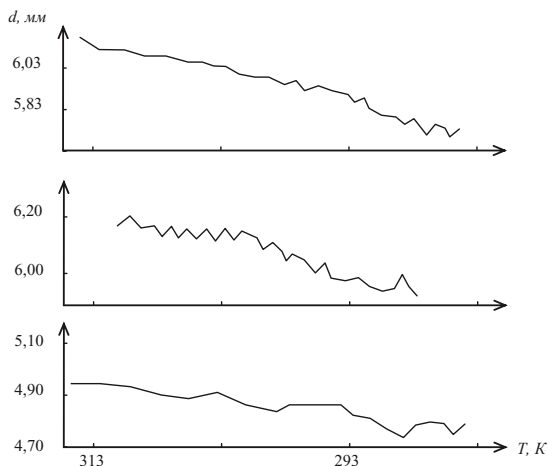
**Рис. 6.7**

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)

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.

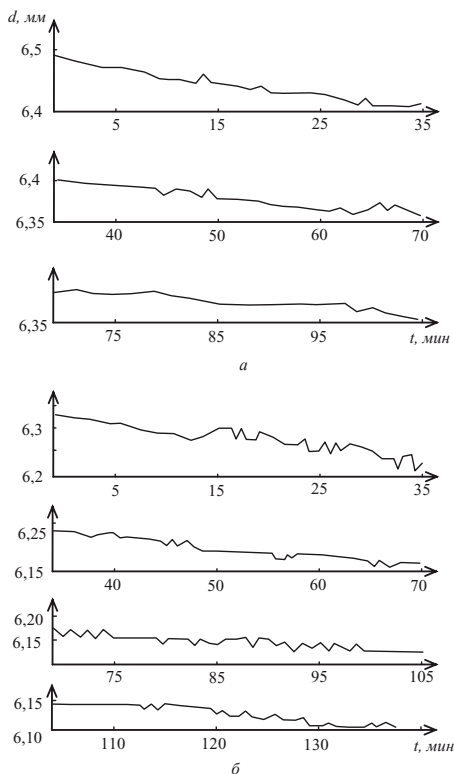
Типичные температурные и временные зависимости диаметров образцов гелей ПС в среде циклогексана приведены на рис. 6.8 и 6.9 [76, 77]. Видно, что уменьшение диаметра имеет немонотонный, пульсирующий характер. Эти данные подтверждаются результатами определения мутности, радиуса рассеивающих свет частиц 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 поверхностного 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  $T_{\phi}$  в результате потери молекулярной совместимости компонентов очередное сжатие внутреннего слоя внешним приводит к необратимому выжиманию растворителя, т.е. к явному микрорасплаиванию.



**Рис. 6.8**

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



**Рис. 6.9**

Временные зависимости диаметров гелей циклогексана:

$M_c = 2900, T = 298 \text{ K}$  (а);  $M_c = 2960, T = 283 \text{ K}$  (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  $\Delta^2$  – средний квадрат смещения поверхности образца геля за время  $\tau$ . Коэффициент диффузии отрезков цепей ПС при синерезисе оказался равным  $D = 3.8 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$ , 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  $\omega$  участков цепей с их размером  $r$ :

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

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 фазовые переходы в гелях полимеров

Впервые влияние деформирования на степень набухания сшитого полимера было теоретически рассмотрено Флори и Ренером [11, 81] в 1943 – 44 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 соответствие с экспериментом, одноосное растяжение набухших вулканизованных 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:

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

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $n$  – число молекул растворителя,  $v$  – число цепей или отрезков цепей между узлами сетки,  $Z$  – отношение объема цепи к объему молекулы растворителя,  $\alpha$  – 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,  $\alpha$  – отношение длины растянутого набухшего образца к длине нерастянутого, ненабухшего.  $\alpha_0$  – 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  $\sigma_i$  и  $l_i$  – компоненты тензора напряжения и растяжения соответственно,  $V_0$  – исходный объем недеформированного тела,  $\mu_i$  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  $x_i$  – молярная 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 сложноподвижного 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  $\sigma_i$  – главные напряжения,  $V_{\text{пл}}$  – молярный объем пластификатора. Из уравнения следует, что всестороннее сжатие приводит к выдавливанию

пластификатора 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:

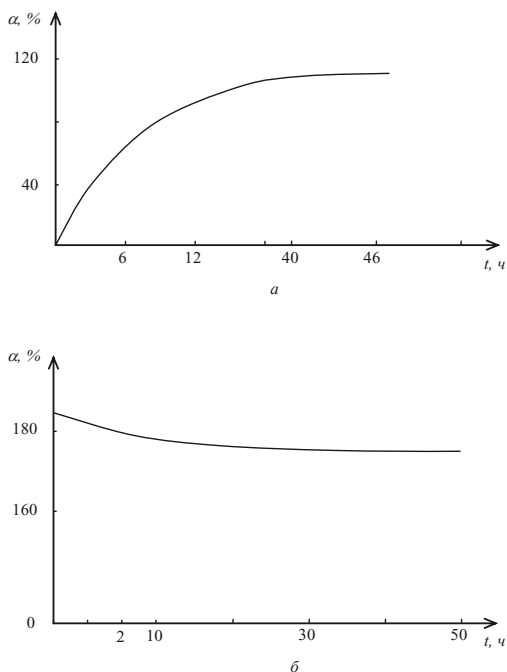
$$\Delta\mu_I = -f(\partial L/\partial n_I)_{P,T,f,n_j}$$

$$\Delta\mu_I = -L(\partial f/\partial n_I)_{P,T,L,n_j}$$

где  $L$  – длина образца,  $f$  – приложенная сила,  $n_I$  – 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  $L(\partial f/\partial n_I)_{P,T,L,n_j} > 0$  (и  $\Delta\mu_I < 0$ ), 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  $L(\partial f/\partial n_I)_{P,T,L,n_j} < 0$  (и  $\Delta\mu_I > 0$ ). 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 рис. 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 ( $\epsilon = 10\%$ ) 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**

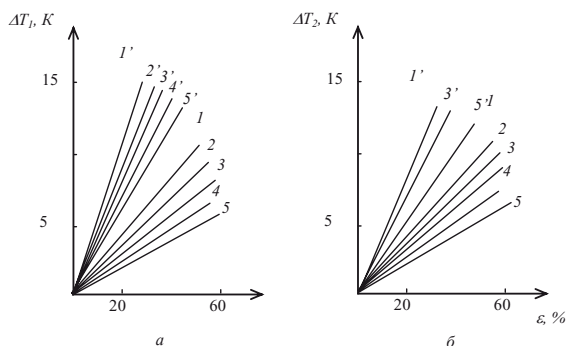
Кривые кинетики набухания в циклогексане: недеформированного сшитого ПС (а), одноосного растянутого геля ПС (б); а –  $M_c = 3300$ ,  $T = 307$  К; б –  $M_c = 5400$ ,  $T = 323$

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  $\Delta T_1$ . 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).

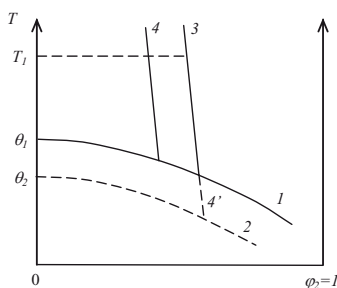
Исследование фазовых переходов в гелях по методике 2 показало, что деформированные гели мутнели при более низких температурах, чем недеформированные (для систем, расслаивающихся при охлаждении). Во всех случаях наблюдалась линейная зависимость между деформацией  $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$  ( $l$  и  $l_0$  – длины деформированного и недеформированного образца соответственно) и величинами  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  (рис. 6.11).



**Рис. 6.11**

Зависимость  $\Delta T_1$  (а) и  $\Delta T_2$  (б) от  $\varepsilon$  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').  $\Delta T_1$  – разность между температурой помутнения недеформированного геля и температурой, при которой образец растягивали до просветления,  $\Delta T_2$  – разность между температурами помутнения недеформированного и деформированного геля

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 охлаждении на две сосуществующие фазы. В химических гелях макрорасслаивание невозможно, и при охлаждении (ниже кривой 1) реализуется только микрорасслаивание, 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 микрорасслаивание системы, приводящее к помутнению.



**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

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  $\epsilon$ .

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  $\theta$ -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.  $T_{\phi}$  напряженного геля ниже, чем недеформированного. Величина  $\Delta T_2$  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  $\Delta T_2$  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 К (выше  $\theta$ -температуры) одноосно растягивали в среде растворителя на 10 %, деформацию фиксировали, и охлаждали гель до  $T_{\phi}$ , *б* – гель после аналогичного деформирования выдерживали при 323 К в течение двух суток до достижения равновесной степени набухания и охлаждали до помутнения. Значения  $T_{\phi}$  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, микрорасслаивание 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  $T_{\phi}$ , отвечающая температуре точки пересечения кривой 4 с

бинодалью 1, должна быть выше  $T_{\phi}$  недеформированного геля. Это справедливо только для гелей, отрелаксировавших в среде растворителя после деформирования.

Таблица

Значения  $T_{\phi}$  гелей полистирола в циклогексане

$M_c$	Значения $T_{\phi}$ (К) гелей	
	недеформированные	деформированные
5380	301	306/299
4100	297	303/289
2800	291	298/283

*Примечание.* В числителе  $T_{\phi}$  гелей, деформированных по методике 2, в знаменателе – по методике 1.

## Глава 7

### ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ 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  $\mu_2^0$  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):

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

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

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

Следовательно,

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

Производная  $dx_2/dP > 0$  всегда [1]. Поэтому знак этой производной зависит только от знака парциального объема смешения  $\Delta V_2$ . 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  $\Delta V_2^{nl} =$



$V_{жс} - V_{кр}$ , и объема смешения переохлажденного жидкого компонента 2 с компонентом 1:  $\Delta V_2^M$ .

$$\Delta V_2 = \Delta V_2^{nl} + \Delta V_2^M$$

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

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

$$\Delta H_2 = \Delta H_2^{nl} + \Delta H_2^M$$

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  $\Delta H_2$  зависит от соотношения абсолютных величин  $\Delta H_2^{nl}$  и  $\Delta H_2^M$ . Если по модулю  $|\Delta H_2^M| > |\Delta H_2^{nl}|$ , 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  $|\Delta V_2^M| > |\Delta V_2^{nl}|$ , 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 полимерных систем

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]:

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

где  $V$  и  $S$  – объем и энтропия системы.

В верхней критической точке

$$(\partial^2 S / \partial x_2^2) < 0,$$

В нижней критической точке

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

Из этих соотношений 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:

Образование раствора сопровождается расширением и  $dT_{кр}/dP > 0$  (примеры систем: фенол – вода, полистирол (с  $M < 10^4$ ) – циклогексан, полиизобутилен – бензол).

Образование раствора сопровождается сжатием и  $dT_{кр}/dP < 0$  (примеры систем: гексан – нитробензол, поливинилацетат – метанол).

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

Образование раствора сопровождается расширением и  $dT_{кр}/dP < 0$  (примеры неизвестны).

Образование раствора сопровождается сжатием и  $dT_{кр}/dP > 0$  (примеры систем:  $CO_2$  – о-нитробензол, полиизобутилен – изооктан, поливинилацетат – этилацетат).

### *Системы с ВКТР*

В работе [3] для системы ПС – н-пентан обнаружено понижение температур бинодали 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  $\theta_v$ -температура системы ПС – транс-декалин возрастает от 293 К до 308 К, с ростом  $P$  от 1 до 400 бар  $\theta_v$  системы ПС – циклогексан растёт от 309.2 К до 311.7 К, с ростом  $P$  от 1 до 200 бар  $\theta_v$  системы полиизобутилен – н-пентан увеличивается от 334.7 К 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 даёт растворы эфира в определённом 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, разделённые 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  $7.19 \times 10^5$ ) в циклогексане, что зависимость ВКТР от давления описывается кривой с минимумом. С увеличением давления от атмосферного до  $P \approx 18$  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  $M = 82000$  и 400 атм для ПС с  $M = 267000$ . Повышение температур фазового разделения в системе ПС – циклогексан при увеличении давления авторы связывают с положительным значением объёма 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  $M = 3.7 \times 10^4$ ),  $- 0.52 \text{ К/атм}$  ( $M = 11.0 \times 10^4$ ),  $- 4.40$  ( $M = 67 \times 10^4$ ),  $- 5.64$  ( $M = 145 \times 10^4$ ). 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:  $(dVKTP / dP)$  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  $\theta_v$  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° С 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  $dVKTP / dP \approx 0.005$  град/атм,  $dHKTP / dP \approx 0.5$  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  $dHKTP / dP = 0.47$  К/бар и  $dVKTP / dP = -0.06$  К/бар. С увеличением молекулярной массы ПС от 97200 до  $1.8 \times 10^6$   $dVKTP / dP$  изменяется от  $-0.018$  К/бар до  $-0.082$

К/бар, при этом  $dHKTP / dP$  практически не меняется. Аналогичные данные для этой же системы были получены ранее в работе [17]: повышение давления до 4.5 МПа повышает НКТР на 5 – 10 К в зависимости от молекулярной массы ПС. Величина  $dKTP / dP$  больше для НКТР, чем для ВКТР. При этом  $dHKTP / dP$  не зависит от молекулярной массы ПС, а  $dBKTP / dP$  – 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 К до 634 К. При этом с повышением давления растворимость возрастает, что проявляется в повышении НКТР. При этом  $dHKTP / dP$  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:  $dHKTP / dP = 0.004$  К/атм.

В работе [20] приводятся экспериментально определенные значения величин  $dHKTP / dP$  и  $dBKTP / dP$  ряда систем:  $dHKTP / dP = 6.2$  К/МПа и  $dBKTP / dP = - 2.4$  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  $\theta_n$ -температуры 45° С системы полиэтиленгликоль – вода повышение составляет 0.04 К/МПа.

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

В работе [22] было изучено влияние давление на НКТР системы ПИБ – 2-метилбутан с  $\theta_n$ -температурой в 45° С. Определенная величина  $dHKTP / dP$  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 смешения. При этом НКТР на порядки более чувствительна к изменению

давления, чем ВКТР. При этом величина  $dHKTP / dP$  практически не зависит от молекулярной массы полимера в отличие от  $dBKTP / dP$ .

Давление изменяет критические температуры и для смесей полимеров. В работе [23] приведены экспериментальные и теоретические результаты исследования влияния давления на бинодаль с ВКТР смесей олигомерных полистирола и полибутадиена. Обнаружено повышение ВКТР с давлением. Определенные значения величины  $dBKTP / dP$  изменяются в диапазоне 15.1 – 8.0 град/атм. С увеличением молекулярной массы олигомеров  $dBKTP / dP$  возрастает. Для систем с НКТР (сополимер этилена с винилацетатом – хлорированный полиэтилен, полиэтиленсульфон – полиэтиленоксид) обнаружено улучшение совместимости компонентов с давлением. Величины  $dHKTP / dP$  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  $dHKTP / dP$  составила 0.1 град/МПа.

Повышение давления влияет и на фазовые жидкокристаллические переходы. Так, в работе [25] показано, что 2%-ный раствор поли-п-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 систем 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 Торричелевой 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 – этилформиат при положительном и отрицательном давлении. Они показали, что качество растворителя зависит от давления:  $\theta$ -растворитель при положительном давлении становится плохим растворителем при отрицательном давлении. И наоборот, плохой при отрицательном давлении растворитель может стать  $\theta$ -растворителем при положительном давлении.

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

## Глава 8

### ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Работы, посвященные исследованию влиянию электрического поля на фазовые и структурные переходы в полимерных системах малочисленны. Так, в 1954 г. П. Дебай и П.П. Дебай [1] оценили влияние неоднородного электрического поля на пространственное распределение макромолекул в растворе с целью анализа сегрегации макромолекул согласно их молекулярной массе. Предварительная оценка напряженности поля, необходимого для наблюдения этого эффекта, была достаточно высока  $4 \times 10^7$  в/см.

В работе [2] представлены экспериментальные данные и теоретические исследования влияния электрического поля на фазовый распад смеси с НКТР: ПС ( $M = 3 \times 10^4$ ) – поливинилметилэфир ( $M = 1.4 \times 10^4$ ). Были измерены температуры помутнения смесей в электрическом поле. В качестве подложек для получения пленок толщиной 1 – 2 мкм использовали стеклянные предметные стекла, покрытые прозрачными электродами из оксида индия. Методом светорассеяния определяли температуры помутнения при различных напряженностях поля. Было обнаружено, что статическое поле с напряженностью порядка  $10^5$  в/см может существенно влиять на температуры фазового перехода. Полученные значения  $T_{\phi}$  для смеси ПВМЭ – ПС с соотношением компонентов 2 : 1 приведены ниже:

T, K	409	405	393	401	376	355.5
$E \times 10^{-5}$ (в/см)	0	1.049	1.158	1.675	2.083	2.724

Фазовый переход в поле наблюдается при температурах значительно ниже ( $\approx$  на 50 K), чем без поля. Следовательно, электрическое поле понижает взаимную растворимость ПС и ПВМЭ. При этом обнаружена линейная зависимость между  $(T_{\phi} - T_0)/T_0$  и  $E^2$ :  $(T_{\phi} - T_0)/T_0 = -(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-12} E^2$  (E выражена в в/см).  $T_0$  – температура фазового перехода при  $E=0$ .

Следует отметить, что электрическое поле может влиять на температуры фазового перехода только тогда, когда есть разница в диэлектрических свойствах компонентов.

Большее число работ посвящено изучению структуры жидкокристаллических растворов в электрическом поле. Так, Тобольский с



сотр. [3] изучал методом поляризационный микроскопии ориентацию ЖК растворов поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата в электрическом поле. Авторы [4] использовали для этого метод рассеяния рентгеновских лучей. Они показали, что молекулы ПБГ начинают ориентироваться в м-крезоле при напряженности электрического поля 100 – 125 в/см, в п-диоксане – при 2000 – 3000 в/см. В работе [5] было обнаружено, что жидкие кристаллы ПБГ хорошо ориентируются в направлении электрического поля очень малой напряженности 84 в/см. Авторы [6] изучили растворы ПБГ в растворителях с высокой ( $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) и низкой (диоксан) диэлектрической проницаемостью методом рассеяния света и поляризационной микроскопии. Они обнаружили существование палочкообразных молекулярных кластеров длиной около 25 мкм в полярных растворителях при воздействии статического электрического поля с напряженностью  $\approx 70 - 160$  в/см. При воздействии поля с напряженностью 394 в/см кластеры начинают разрушаться с образованием нематической структуры.

В работе [7] было обнаружено, что температура перехода жидкий кристалл – изотропный раствор ПБГ повышается на десятки градусов при воздействии поля с напряженностью 300 – 500 в/см. При этом в электрическом поле наблюдается образование нематического жидкого кристалла. Вне поля ПБГ образует кристаллы холестерического типа. Из-за анизотропии диэлектрических свойств макромолекулы ориентируются вдоль направления поля. Переход холестерический кристалл – нематический кристалл наблюдается для 25 %-ного раствора ПБГ (с  $M = 310000$ ) в диоксане при напряженности поля  $E = 300$  в/см [8]. В работе [8] приведены критические значения  $E_c$  такого перехода для 20 %-ного раствора ПБГ: 118 в/см (ПБГ с  $M = 172000$  – диоксан), 380 в/см (ПБГ с  $M = 310000$  – диоксан), 350 в/см (ПБГ с  $M = 310000$  – хлороформ).

Авторы [9] для жидкокристаллической системы ПММА – 4'-пентил-4-бифенилкарбонитрил обнаружили, что наложение электрического поля может приводить к повышению температуры фазового перехода на 1.5 – 2 К. В обзоре [10] и работе [11] рассмотрены структурные превращения термотропных жидкокристаллических полимеров в электрических и магнитных полях. Показано, что влияние полей на полимерные ЖК системы имеет явные аналогии с поведением в этих полях низкомолекулярных жидких кристаллов. Однако это сходство носит в основном качественный характер. Количественные характеристики резко отличаются, например, резкое возрастание времени протекания ориентационных процессов и их

зависимость от молекулярной массы полимера, обусловленная высокими значениями энергии активации.

Теоретическому рассмотрению влияния электрического поля на фазовые переходы растворов жесткоцепных полимеров посвящена работа [12].

## Глава 9

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ РАСТВОРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Теория взаимодействия диамагнитных макромолекул с магнитным полем находится в стадии развития [1-22]. Если такая анизотропная макромолекула помещена в магнитное поле, то на неё действует сила, вызывающая ее вращение. Причиной магнитной анизотропии молекулы – магнитная анизотропия химических связей. В полимерных системах количество контактов между макромолекулами велико, поэтому, ориентация полимерных цепей протекает кооперативно. Поворот (ориентация) доменов макромолекул происходит в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости данного полимера. Под доменами подразумевают анизотропные ассоциаты макромолекул либо участки мезофазы. Взаимодействие внешнего магнитного поля с доменом, обладающим магнитным моментом, увеличивает энергию системы на величину  $E_{\text{магн}}$ . Ориентация наблюдается, когда  $E_{\text{магн}}$  превысит величину тепловой энергии.

При помещении диамагнитной молекулы в однородное магнитное поле, внутримолекулярные электронные токи генерируют диамагнитный момент  $\mu$  пропорциональный напряженности магнитного поля  $H$

$$\mu = \chi^M H,$$

где  $\chi^M$  – диамагнитная восприимчивость [1].

Для анизодиаметричной молекулы диамагнитная восприимчивость является тензором. Если  $\chi_{xx}^M$ ,  $\chi_{yy}^M$  и  $\chi_{zz}^M$  – компоненты тензора диамагнитной восприимчивости, соответствующие трем главным осям молекулы, то их разности  $\chi_{zz}^M - \chi_{xx}^M$  и  $\chi_{xx}^M - \chi_{yy}^M$  являются анизотропиями диамагнитной восприимчивости  $\Delta\chi^M$  [1], возрастающей по мере увеличения количества звеньев в макромолекуле [23]. В магнитном поле на анизотропную диамагнитную молекулу действует магнитный момент, вызывающий ее вращение. При этом знак  $\Delta\chi^M$  характеризует направление вращения (ориентации) анизотропной частицы: если  $\Delta\chi^M$  положительна, ориентация главной оси молекулы параллельна линиям магнитной индукции. Величина анизотропии диамагнитной восприимчивости молекул определяется из измерения момента вращения монокристалла данного вещества в однородном магнитном поле. Также оценка может быть осуществлена путем измерения величины магнитного двулучепреломления в жидком состоянии (эффект Коттона-Мутона) при условии, что известен тензор оптической поляризуемости молекулы [1]. Причиной магнитной анизотропии молекулы

является магнитная анизотропия химических связей. Например, диамагнитная восприимчивость связи С-С вдоль связи меньше, чем в перпендикулярном к ней направлении ( $\chi_{\parallel}^M < \chi_{\perp}^M$ ). В этом случае анизотропия диамагнитной восприимчивости отрицательна  $\Delta\chi^M = \chi_{\parallel}^M - \chi_{\perp}^M < 0$ . Следовательно, связь С-С ориентируется перпендикулярно линиям магнитной индукции [2]. Наиболее явно диамагнитная анизотропия проявляется у ароматических молекул. Например, главные молярные восприимчивости бензола  $\chi_{xx}^M = \chi_{yy}^M = -34.9$ ,  $\chi_{zz}^M = -94.6$ , анизотропия диамагнитной восприимчивости  $\Delta\chi^M = \chi_{zz}^M - \chi_{xx}^M = -59.7$  (размерность:  $10^{-6}$  см<sup>3</sup>/моль) [1]. Такое высокое значение  $\Delta\chi^M$  обусловлено наличием у молекулы бензола кругового тока. Для неароматических молекул диамагнитная анизотропия является, в первом приближении, суммой диамагнитных анизотропий межатомных связей в молекуле [1].

В полимерных системах количество контактов между макромолекулами велико, поэтому в отличие от молекул с низкой молекулярной массой ориентация полимерных цепей протекает кооперативно. Влияние магнитного поля заключается в повороте (ориентации) доменов макромолекул в некотором преимущественном направлении, зависящем от знака анизотропии диамагнитной восприимчивости для данного полимера. Под доменами подразумевают анизотропные ассоциаты макромолекул либо участки мезофазы, ориентирующиеся в магнитном поле независимо от других участков. Диамагнитный момент, появляющийся у домена при наложении магнитного поля, может быть записан следующим образом [4, 5]:

$$\mu = \frac{\Delta\chi^M}{2\mu_0} B^2 V \sin 2\xi,$$

где  $V$  – объем домена,  $\mu_0$  – магнитная постоянная вакуума,  $\mathbf{B}$  – вектор магнитной индукции,  $\xi$  – угол между направлением  $\mathbf{B}$  и осью домена  $n_d$ . Степень ориентации определяется фактором Больцмана  $e^{-\alpha}$ , где  $\alpha = \frac{\Delta\chi^M H^2}{2k_B T}$  есть отношение энергии магнитного поля к тепловой энергии ( $H$  – напряженность магнитного поля,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура) [4, 23].

Взаимодействие внешнего магнитного поля с доменом, обладающим магнитным моментом  $\mu$ , увеличивает энергию магнитного поля на величину:

$$E_{mag} = -(1/2)V\chi_{\perp}^M\mu_0^{-1}B^2 - (1/2)V\Delta\chi^M\mu_0^{-1}B^2 \cos^2 \xi.$$

Магнитная ориентация наблюдается, когда  $E_{mag}$  превысит величину тепловой энергии  $k_B T$  ( $E_{mag} > k_B T$ ). Отсюда следует [2]:

$$V > \frac{2k_B T \mu_0}{|\Delta\chi^M| B^2}.$$

Это уравнение определяет минимальный критический объем, необходимый для магнитной ориентации.

Вращательный момент домена (N) выражается как

$$N = V \Delta\chi^M \mu_0^{-1} B^2 \sin \xi \cos \xi \omega,$$

где  $\omega$  – вектор нормали к  $n_d$  и  $B$ .

Форма ассоциата макромолекул так же, как и макромолекулы в конформации клубка, обычно описывается эллипсоидом вращения. При этом формула для гидродинамического момента имеет вид [7]:

$$L = \frac{8\pi\eta a^3}{F(D)},$$

где  $F(D)$  – функция, описывающая форму ассоциата,  $2a$  – длина короткой оси,  $D$  – отношение осей,  $\eta$  – вязкость среды.

В случае сферы радиуса  $a$ :  $L = 8\pi\eta a^3$ , а скорость ориентации домена равна [2]:

$$\nu = \Delta\chi^M \mu_0^{-1} B^2 / 6\eta$$

Это уравнение связывает скорость ориентации с вязкостью среды.

Таким образом, для магнитной ориентации диамагнитной частицы необходимо соблюдение следующих условий: 1. Частица должна быть анизодиаметричной. 2. Объем частицы должен быть выше соответствующего критического объема. 3. Среда должна быть маловязкой [2].

Для описания процесса ориентации частиц в магнитном поле авторы [8] вводят параметр порядка:

$$\langle m \rangle = (3\cos^2\xi - 1)/2$$

В области слабых ( $\alpha \ll 1$ ) и сильных ( $\alpha \gg 1$ ) полей эта зависимость описывается следующими формулами [2, 8]:

$$\alpha \ll 1, \quad \langle m \rangle = (2\alpha/15)(1 + 2\alpha/21)$$

$$\alpha \gg 1, \quad \langle m \rangle = 1 - (3/2\alpha)(1/2\alpha),$$

где  $\alpha = \Delta\chi H^2 / 2kT$

Если  $N$  частиц ориентируются своими основными диамагнитными осями вдоль направления вектора напряженности магнитного поля, то  $\Delta\chi^M$  в выражении для  $\alpha$  нужно заменить на  $N\Delta\chi^M$ . Следовательно, чем больше  $N$ , тем больше  $\langle m \rangle$  [8].

Полученные уравнения, описывающие параметры магнитной ориентации диамагнитной частицы (скорость ориентации, параметр порядка) справедливы для постоянного магнитного поля. Однако магнитная ориентации может наблюдаться и в случае переменного магнитного поля [2].

### 9.1. Теория фазовых переходов полимерных систем в магнитном поле

Как было показано выше, диамагнитные частицы с анизотропией магнитной восприимчивости ориентируются под воздействием магнитного поля. В качестве частиц могут выступать и микроволокна, кристаллиты и другие гетерогенные частицы, взвешенные в жидкой среде. Поскольку эти частицы не меняются в размерах, механизм их ориентации хорошо описывается вращением частицы под действием магнитного момента. Кроме того, в работах [9-12] было показано, что макромолекулы ориентируются в магнитном поле в процессе кристаллизации из расплавов. Однако описание анизотропных структур в кристаллических и ЖК полимерах, подвергающиеся магнитной ориентации, осложнено их непостоянным размером, формой и структурой. Автор [24] рассматривает магнитную ориентацию в растворах и расплавах кристаллических или жидкокристаллических полимеров как процесс вращения анизотропных структур (доменов мезофаз), осуществляющийся при фазовом переходе. Этот подход называется моделью преимущественной ориентации. В данной модели рассматривается переход жидкая фаза – мезофаза, последняя предполагается термодинамически стабильной. Кроме того постулируется, что разность энтальпий между жидкой фазой и мезофазой очень мала по сравнению с разницей между мезофазой и кристаллической фазой. Это означает, что зависимость химического потенциала мезофазы от температуры очень близка к соответствующей зависимости для жидкой фазы [24]. Выражение для молярной магнитной энергии Гиббса  $\bar{G}_s$  частицы во внешнем магнитном поле  $\mathbf{B}$  записывается как [25]:

$$\bar{G}_s = \bar{G}_s^0 - \frac{\Theta}{2\mu_0} \mathbf{B}^2,$$

где  $\bar{G}_s^0$  – молярная энергия Гиббса в отсутствие магнитного поля,  $\Theta$  – функция трех молярных восприимчивостей ( $\chi_1^M$ ,  $\chi_2^M$  и  $\chi_3^M$ ) и полярных координат  $(\theta, \varphi)$ , описывающая направление вектора магнитной индукции по отношению к направлению трех  $\chi_s^M$  (рис. 1.8).

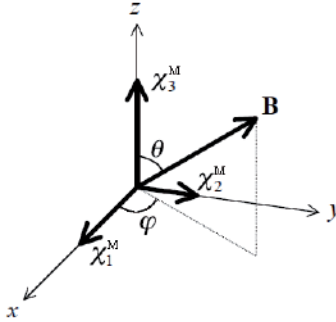


Рис. 9.1

Направление действующего магнитного поля по отношению к трем основным осям  $\chi_1^M$ ,  $\chi_2^M$  и  $\chi_3^M$  тензора диамагнитной восприимчивости в полярных координатах  $(\theta, \varphi)$

Молярная магнитная энергия Гиббса жидкой фазы равна [25]:

$$\bar{G}_l = \bar{G}_l^0 - \frac{\chi_l^M}{2\mu_0} B^2,$$

где  $\bar{G}_l^0$  – молярная энергия Гиббса жидкой фазы в отсутствие магнитного поля, а  $\chi_l^M$  – молярная диамагнитная восприимчивость изотропной жидкой фазы. Поскольку молярная магнитная энергия Гиббса является функцией температуры и напряженности магнитного поля, условие равновесия между жидкой и твердой фазой при данных  $B$  и  $T$  выражается соотношением [25]:

$$\bar{G}_s(T, B) = \bar{G}_l(T, B),$$

$G_s$  – молярная энергия Гиббса жидкой фазы.

В непосредственной близости от  $(T, B)$ , а также вблизи пограничной кривой:

$$\bar{G}_s(T + dT, B + dB) = \bar{G}_l(T + dT, B + dB).$$

Из этих уравнений можно получить уравнение Клапейрона [25]:

$$\frac{\Delta \bar{H}}{T} dT - \frac{(\Theta - \chi_l^M) B}{\mu_0} dB = 0,$$

где  $\Delta \bar{H}$  – скрытая молярная теплота фазового перехода ( $\Delta \bar{H} = \bar{H}_l - \bar{H}_s$ , где  $H_l$  и  $H_s$  – молярные теплоты жидкой и твердой фаз, соответственно). Интегрирование от  $(T_m^0, 0)$  до  $(T, B)$ , где  $T_m^0$  – температура фазового перехода в отсутствие поля, дает:

$$\Delta \bar{H} \ln \left( \frac{T}{T_m^0} \right) - \frac{(\Theta - \chi_l^M) B^2}{2\mu_0} = 0.$$

Температура фазового перехода зависит от ориентации мезофазы по отношению к направлению вектора индукции действующего магнитного поля. Также в модели предполагается, что мезофаза обладает одноосной анизотропией, а ее средняя восприимчивость равна восприимчивости расплава [24]. Было показано, что магнитное поле преимущественно

ускоряет рост мезофазы с параллельной ориентацией директора к направлению вектора индукции поля (в случае  $\Delta\chi^M > 0$ ), тогда как рост мезофазы, ориентированной перпендикулярно, подавляется. Эта тенденция усиливается особенно вблизи равновесной точки плавления. Кроме того, скорость роста параллельно ориентированной мезофазы больше соответствующего значения в отсутствие магнитного поля. Аналогичные утверждения справедливы и для скорости нуклеации [24].

В настоящее время существуют отрывочные сведения о влиянии магнитного поля на механические свойства, скорость кристаллизации и структуру растворов гибкоцепных полимеров [26-30]. Однако данные о фазовых диаграммах таких систем в магнитном поле отсутствуют.

## 9.2. Фазовые диаграммы систем с кристаллическим разделением фаз

На рис. 9.2 приведены пограничные кривые (зависимости температуры кристаллизации полимера из растворов от массовой доли полимера  $\omega_2$ ) для систем полиэтилен (ПЭ с  $M_w=3.5 \times 10^4$ ) – растворитель [31]. Пограничная кривая – кривая, отделяющая на фазовой диаграмме гомогенную (однофазную) область от гетерогенной (двухфазной). Если система состоит из мономолекулярного полимера и растворителя, то пограничная кривая является бинодалью (для систем с аморфным расслаиванием) или кривой ликвидуса (для систем с кристаллическим разделением фаз). Поскольку полимеры, как правило, обладают полимолекулярностью, то обычно используют понятие «пограничная кривая» (boundary curve). Из рис. 9.2 следует, что растворители по-разному снижают температуру кристаллизации  $T_{кр}$  ПЭ, что свидетельствует об их разном термодинамическом взаимодействии с полимером.

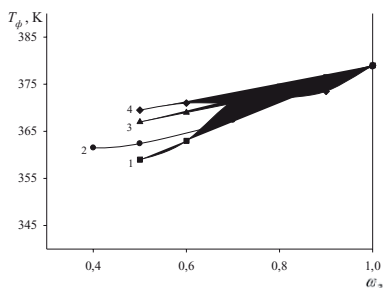


Рис. 9.2

Пограничные кривые систем: ПЭ – *n*-гексан (1), ПЭ – *o*-хлорол (2) и ПЭ – хлороформ (3). ПЭ – *o*-дихлорбензол.  $H=0$



Для расчёта параметра взаимодействия  $\chi_1$  использовали уравнение 1, основанное на теории Флори-Хаггинса [32], рассмотренное выше:

$$1/T_{кр} - 1/T_{кр}^0 = \frac{RV_2}{\Delta H_2 V_1} [(1 - \varphi_2) - \chi_1 (1 - \varphi_2)^2],$$

где  $V_2$  и  $V_1$  – мольные объемы звеньев полимера и растворителя соответственно,  $\Delta H_2$  – энтальпия плавления полимера, рассчитанная на моль звеньев,  $R$  – газовая постоянная,  $\chi_1$  – параметр Флори-Хаггинса,  $T_{кр}$  и  $T_{кр}^0$  – температуры кристаллизации полимера из раствора и расплава соответственно,  $\varphi_2$  – объёмная доля полимера в растворе.

Результаты расчетов приведены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Результаты расчета  $\chi_1$  для систем ПЭ – растворитель

$\omega_2$	0.40	0.50	0.60	0.70
ПЭ – о-ксилол Н=0	0.983	1.07	1.12	1.58
ПЭ – о-ксилол Н=7 кЭ	1.023	1.28	1.69	2.21
ПЭ – н-гексан Н=0	–	0.835	1.05	1.90
ПЭ – н-гексан Н=7 кЭ	–	0.929	1.19	2.71
ПЭ – хлороформ	–	1.87	2.36	3.13
ПЭ – о-дихлорбензол	–	1.67	2.13	2.43

Из табл. 9.1 следует, что наилучшее сродство к ПЭ проявляют н-гексан и о-ксилол, наихудшее – хлороформ и о-дихлорбензол (наибольшие величины  $\chi_1$ ). ПЭ является неполярным полимером, поэтому он лучше растворяется в малополярных растворителях с малым дипольным моментом и диэлектрической проницаемостью (см. табл. 9.2). Полярные растворители хуже взаимодействуют с ПЭ.

Таблица 9.2

Величины дипольного момента и диэлектрической проницаемости растворителей [33]

Растворитель	Дипольный момент $\mu$ , D	Диэлектрическая проницаемость, $\epsilon$
н-гексан	0	1.89
о-ксилол	0.62	2.56
о-дихлорбензол	2.16	9.93
хлороформ	1.87	4.7

На рис. 9.3 а, б сопоставлены пограничные кривые систем ПЭ – растворитель, определённые в магнитном поле и вне поля.

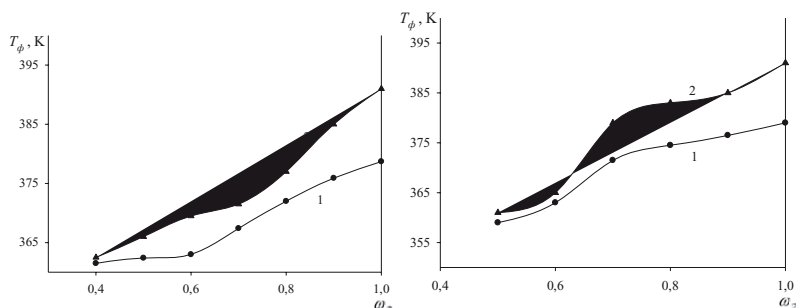


Рис. 9.3

Пограничные кривые систем: ПЭ – о-ксилол (а), ПЭ – н-гексан (б).  $H=0$  (1) и 7 кЭ (2)

Видно, что магнитное поле приводит к повышению температуры кристаллизации  $T_{кр}$  ПЭ из растворов и расплава, что свидетельствует об ухудшении взаимодействия с растворителями. Смещение в поле пограничных кривых систем ПЭ – о-ксилол и ПЭ – н-гексан в область более высоких температур обусловлено диамагнитными свойствами макромолекул, которые способны ориентироваться относительно силовых линий магнитного поля. При этом уменьшается число степеней свободы макромолекул и их сегментов, что эквивалентно увеличению жесткости цепи. Следовательно, ассоциаты макромолекул в магнитном поле становятся более устойчивыми, что приводит к повышению температуры кристаллизации. Воздействие магнитного поля на растворы ПЭ в хлороформе и о-дихлорбензоле не приводит к аналогичному эффекту. Кристаллизация ПЭ в плохих растворителях происходит при более высоких температурах, чем в хороших

растворителях. Поэтому тепловое движение в большей степени препятствует ориентации макромолекул относительно силовых линий поля и влияние поля не наблюдается.

Для систем ПЭ – *о*-ксилол и ПЭ – *н*-гексан величина  $\Delta T$  ( $\Delta T$  – разность температур кристаллизации ПЭ из растворов и расплава в магнитном поле и в его отсутствие) увеличивается с концентрацией от 1 до 12 К. Это связано с увеличением числа макромолекул, способных к ориентации в поле.

Уменьшение числа степеней свободы макромолекул в магнитном поле приводит к уменьшению энтропии кристаллизации на величину ориентационной энтропии  $\Delta S_{op}$ , которую рассчитывали по уравнению:

$$|\Delta S_{op}| = \frac{\Delta S_{кр}}{1 + \frac{T_{кр}^0}{\Delta T \phi}},$$

где  $\Delta S_{кр}$  – энтропия кристаллизации полимера вне поля.

Концентрационные зависимости  $\Delta S_{op}$  приведены на рис. 9.4. С ростом концентрации ПЭ значение  $|\Delta S_{op}|$  увеличивается, следовательно, увеличивается степень порядка в расположении макромолекул в магнитном поле.

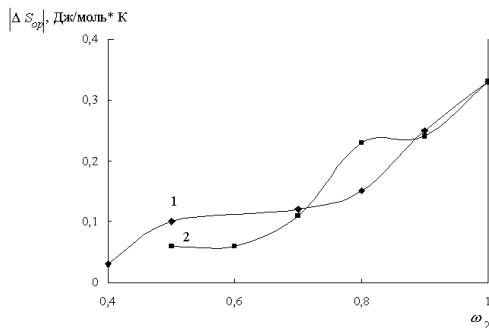
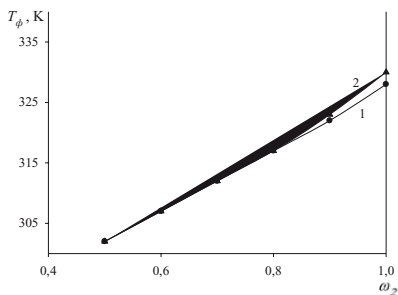


Рис. 9.4

Концентрационные зависимости  $|\Delta S_{op}|$  системы ПЭ – *о*-ксилол (1) и ПЭ – *н*-гексан (2).  $H=7$  кЭ

В системах полиэтиленгликоль (ПЭГ с  $M_w=4 \times 10^4$ ) – 1,4-диоксан и ПЭГ – толуол влияние магнитного поля на температуры кристаллизации обнаружено только для 90 % раствора ПЭГ в 1,4-диоксане и для расплава ПЭГ при более высокой напряжённости поля  $H=12$  кЭ (рис. 9.5).



**Рис. 9.5**

Пограничные кривые системы ПЭГ – 1,4-диоксан.  $H=0$  (1) и 12 кЭ (2)

Методом поляризационной микроскопии показано, что размер сферолитов ПЭГ (30 – 50 мкм), выделяющихся из растворов в 1,4-диоксане и толуоле вне поля, уменьшается в 10 - 15 раз при наложении магнитного поля. При этом увеличивается их количество, что свидетельствует об увеличенной частоте нуклеации. Уменьшение размеров сферолитов ПЭГ в магнитном поле обнаружено и в работе [34]. Таким образом, ориентация макромолекул в поле вызывает увеличение числа зародышей кристаллической фазы, следовательно, образуются сферолиты меньших размеров. По-видимому, малый размер зародышей новой кристаллической фазы меньше критической величины  $V_{крит}$  и поэтому они не обладают способностью к значительной ориентации в поле, приводящей к изменению  $T_{кр}$ .

Магнитное поле не влияет на размер сферолитов ПЭ (100 – 200 мкм), выделенного из растворов и расплава. Такое поведение ПЭ может быть обусловлено другой скоростью роста зародышей кристаллической фазы. Максимальная скорость роста зародышей ПЭ  $8.3 \times 10^4$  нм/с [35] более чем на порядок превышает скорость кристаллизации ПЭГ  $1.4 \times 10^3$  нм/с [36]. Поэтому возможное увеличение частоты нуклеации в растворах ПЭ в магнитном поле, приводящее к уменьшению размера сферолитов, может компенсироваться большой скоростью их роста. Следовательно, размер сферолитов ПЭ не меняется. Большие по размерам зародыши могут в большей степени ориентироваться в поле, что приводит к повышению  $T_{кр}$ .

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что наложение магнитного поля приводит к повышению степени кристалличности  $\alpha$  ПЭГ, выделенного из расплава и растворов:  $\alpha$  увеличивается с 67 % до 79 % для расплава и с 63 % до 82 % для 90 % раствора в 1,4-диоксане. Однако в образцах ПЭ, выделенных из растворов в о-дихлорбензоле, о-ксилоле, н-

гексане, хлороформе и из расплава, не наблюдалось заметного изменение степени кристалличности под воздействием магнитного поля. Рассчитанные значения  $\alpha$  находятся в диапазоне 29 – 34 %. Различное влияние магнитного поля на фазовое состояние сферолитов ПЭ и ПЭГ может быть также связано с разными скоростями их кристаллизации.

## **ЧАСТЬ ВТОРАЯ**

### **ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В МЕХАНИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ**

#### **Глава 1. Жидкокристаллическое состояние веществ**

В настоящее время выделяют четыре типа фазового состояния веществ: кристаллическое, аморфное (жидкое), газовое, 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 (атомов, молекул, ионов), 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 твёрдые 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  $145.5^{\circ}\text{C}$  плавится, переходя вначале в мутную жидкость, и лишь при дальнейшем нагревании при  $178.5^{\circ}\text{C}$  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 физику 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 трёхмерной кристаллической решётки, не переходят непосредственно в изотропную жидкость, а сохраняют упорядоченность во взаимном расположении молекул. В ЖК системах порядок не трёхмерный, 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 твёрдым 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.

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 удлинённых молекул. При достижении  $T_{пл}$  энергия кристаллической решётки оказывается недостаточной, чтобы удерживать молекулы в строго фиксированном состоянии - трёхмерная 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 определённой скрытой теплотой превращения. Как правило, скрытая теплота перехода из ЖК состояния в аморфное невелика [3]. Основное изменение происходит при первичном разрушении трёхмерной кристаллической решётки.

В ЖК системах наблюдается одно- и двумерный порядок [1]. Одномерное упорядочение молекул означает наличие порядка только вдоль оси молекул (рис. 1.1).

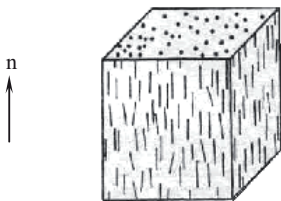
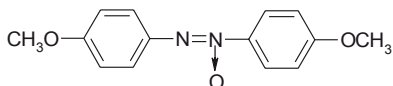


Рис. 1.1

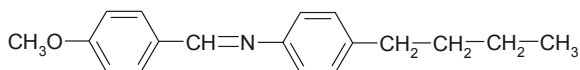
Нематическая мезофаза [3]

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. 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 холестерические системы (рис. 1.2).

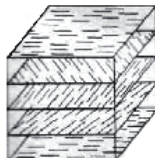
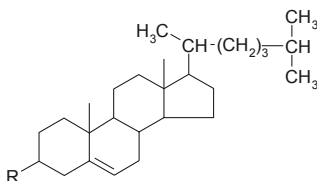
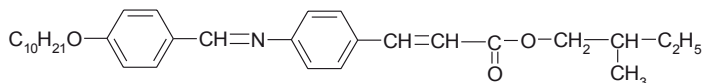


Рис. 1.2  
Холестерическая мезофаза [3]

Они представляют собой в структурном отношении сочетание параллельных нематических слоёв, причём направление осей молекул в каждом последующем слое повернуто на определённый угол по отношению к направлению осей в предыдущем слое. Таким образом, возникает своеобразная спираль, шаг которой может иметь размеры в несколько сотен нм. Эквилибратное расположение параллельных слоёв 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 °C – 102 °C [3].



Все такие соединения содержат асимметрический (хиральный) атом углерода. Итак, хиральность – признак холестерической мезофазы. Если мезогенное соединение способно образовывать нематическую мезофазу и его молекулы хиральны, – образуется холестерическая мезофаза. Следует заметить, что при изменении внешних условий шаг спирали может изменяться на дискретные величины вплоть до бесконечности.

Смектические жидкие кристаллы представляют собой как бы двумерные кристаллы: центры масс молекул располагаются в слоях. На рис. 1.3 приведена схема смектика, в котором длинные оси молекул перпендикулярны смектическим слоям.

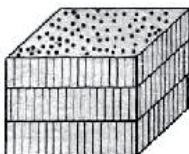
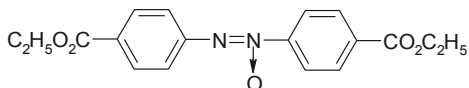


Рис. 1.3

Смектическая мезофаза [3]

Типичным примером смектика является этиловый эфир *n*-азоксibenзойной кислоты (ЭАБ) [3]



в интервале температур 114 °C – 120 °C.

Жидкие кристаллы, образуемые индивидуальными 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:

ароматические соединения без мостиковых групп;

гетероароматические соединения без мостиковых групп;

ароматические соединения с одной мостиковой группой;

ароматические соединения с несколькими одинаковыми мостиковыми группами;

ароматические соединения с несколькими различными мостиковыми группами;

стильбены, амиды карбоновых кислот, производные гидразина и глиоксаля;

ароматические карбоновые кислоты;

соли карбоновых кислот и аммониевые соли;

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:

—OR, —R, —COOR, —OOCR, —OOCOR, —CH=CH—COOR

часто используемые:

—CN, —COR, —NO<sub>2</sub>, —Cl

редко используемые:

—H, —F, —Br, —I, —R', —N=C=O, —OH, —OR', —OCOR', —COOR', —CR=CR—COOR, —NH<sub>2</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub>, —NHCHO, —NHCOR, —SR, —COSR, —OCOSR, —HgCl, —HgOCOCH<sub>3</sub>, —OCF<sub>3</sub>, —O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OR, —CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH.

Если одно и то же вещество обладает нематической и смектической фазами, то температура образования смектической фазы 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

ТК ↔ СЖК ↔ НЖК ↔ ИЖ

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

ТК ↔ СЖК ↔ ХЖК ↔ ИЖ

Всё 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 отчётливая тенденция к разупорядочению, которая проявляется в снижении анизотропии свойств [1].

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 полимерах. 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]:

1. Упорядочение, обусловленное взаимодействием боковых групп (привесков) в полимерных цепях. Способность к кристаллизации боковых привесков достаточно большой протяжённости не приводит к трёхмерному упорядочению в силу того, что реализации такой трёхмерной 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 трёхмерное упорядочение. Такие системы могут быть образованы полимерами с удлинёнными алкильными боковыми цепями.

2. Упорядочение, обусловленное взаимодействием одноимённых последовательностей (блоков) в блок-сополимерах. Взаимная термодинамическая несовместимость разноимённых блоков приводит в определённых условиях к сегрегации этих блоков, которые не являются кинетически независимыми, что и обуславливает несовершенную (не трёхмерную) 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 счёт жёсткости макромолекул. Взаимное расположение жёстких макромолекул в расплавах и растворах не может быть беспорядочным, как это типично для полимеров с большой гибкостью цепи. Полимерные системы с жёсткими макромолекулами самопроизвольно переходят в упорядоченное состояние, которое не достигает трёхмерного 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 пространстве в результате теплового движения независимо от соседних аналогичных отрезков. Ниже в табл. 1.1 приведены значения сегмента Куна и величины внутримолекулярного ориентационного порядка Q различных полимеров.

Таблица 1.1

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

Полимер	А, 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 табл. 1.1 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 посвящён следующий раздел.

## Глава 2. Фазовые диаграммы жидкокристаллических растворов полимеров

Чисто качественное рассмотрение растворов жёсткоцепных 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 объёме раствора вероятность произвольной ориентации жёстких стержней становится всё меньше, и при достижении некоторой критической концентрации полимера дальнейшее увеличение числа макромолекул в этом объёме 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 ещё большем возрастании концентрации полимера доля упорядоченной фазы будет расти, и, в конце концов, система вновь станет однофазной, причём все макромолекулы будут взаимно упорядочены [1-3].

Первая молекулярная теория нематического упорядочения была предложена Онзагером в 1949 г. [4] для раствора цилиндрических длинных жёстких стержней длиной  $L$  и диаметром  $d$  ( $L \gg d$ ). Такая система является моделью для раствора предельно жёсткоцепных 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 счёт их взаимной непроницаемости и жидкокристаллическое упорядочение происходит по чисто стерическим причинам. Он показал, что: ориентационное упорядочение в растворе длинных жёстких стержней является фазовым переходом первого рода, происходящем при низких концентрациях стержней в растворе ( $\varphi_2 \sim d/L \ll 1$ ); при  $\varphi_2 < \varphi_{2i}$  раствор является изотропным, при  $\varphi_2 > \varphi_{2a}$  он анизотропен, а при  $\varphi_{2i} < \varphi_2 < \varphi_{2a}$  раствор расслаивается на изотропную и анизотропную фазы, причём

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

параметр порядка  $Q = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle / 2$  в точке возникновения ЖК фазы (т.е. при  $\varphi_2 = \varphi_{2a}$ ) равен  $Q = 0,84$

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

$$\Delta G_{\text{см}}/(RT) = n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2 - (n_1 + y n_2) \ln [1 - \varphi_2 (1 - y/x)] - n_2 [\ln(xy_2) - y + 1] + \chi_1 x n_2 \varphi_1$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объёмные доли растворителя и полимера соответственно,  $n_1$  и  $n_2$  – числа молекул соответственно растворителя и полимера,  $\chi_1$  – 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 10], что критическая объёмная доля полимера  $\varphi_2^*$ , при которой возникает ЖК фаза при  $x > 10$  с точностью до 2 % равна:

$$\varphi_2^* \cong \frac{8}{x} \left( 1 - \frac{2}{x} \right)$$

На основе теории Флори была построена фазовая диаграмма раствора жесткоцепного полимера (рис. 2.1. а).

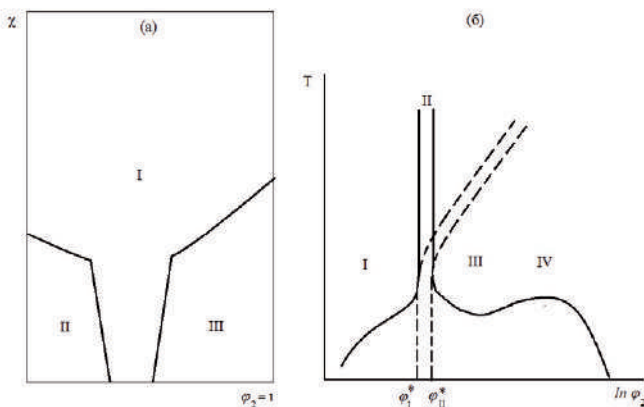


Рис. 2

Теоретическая диаграмма состояния системы жесткоцепной полимер – растворитель: I – область распада на изотропную и анизотропную фазы, II – изотропный раствор, III – анизотропный раствор (а); фазовая диаграмма Флори:  $\varphi_1^*$  и  $\varphi_{II}^*$  – первая и вторая критические концентрации, I – область изотропного раствора; II – коридор: в равновесии находятся разбавленные изотропная и анизотропная фаза примерно одинаковой концентрации; III – сплошная анизотропная фаза; IV – гипотетическая сплошная анизотропная фаза иной структуры, чем III; пунктирная кривая – отклонение от теории, обусловленное влиянием температуры на состав фаз (б).

Поскольку для систем, расслаивающихся при охлаждении, величина  $\chi$  обратно пропорциональна температуре [3], то в координатах  $T=f(\varphi_2)$



диаграмма состояния системы жесткоцепной полимер – растворитель выглядит по другому (рис. 2.2 б).

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

$$\varphi_i = 8/x, \quad \varphi_a = 12.5/x$$

Решёточная модель Флори, несмотря на её искусственный характер, может быть с успехом применёна для решения ряда конкретных задач в тех случаях. Ниже приведены примеры фазовых диаграмм, полученных экспериментально.

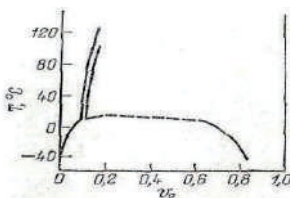
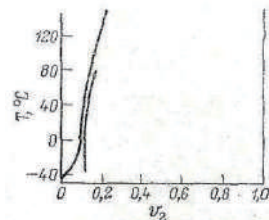


Рис. 2.3

Фазовая диаграмма системы ПБГ – ДМФА [6]



Фазовая диаграмма системы поликарбобензоксилезин – ДМФА [6]

Фазовая диаграмма системы ПБГ – ДМФА, экспериментально определённая Миллером и сотр. [6] методами поляризационной микроскопии, вискозиметрии и ЯМР, достаточно хорошо соответствует теоретической диаграмме Флори, как об этом можно судить по рис. 2.3. На экспериментальной диаграмме пунктиром обозначена область, определённая недостаточно точно. Согласно расчётам Флори, эта область относится к району сосуществования двух анизотропных фаз и достаточно узка по протяжённости.

На диаграмме системы поликарбобензоксилезин – ДМФА (рис. 2.4) наблюдается узкая область сосуществования изотропной и анизотропной фаз, которая начинает расширяться лишь при очень низких температурах.

Диаграмма, представленная на рис. 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.

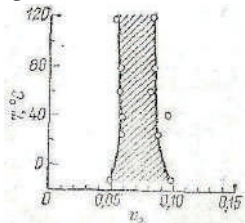


Рис. 2.4

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

На рис. 2.5 изображена фазовая диаграмма системы ПФТА – 98 %-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [8]. 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).

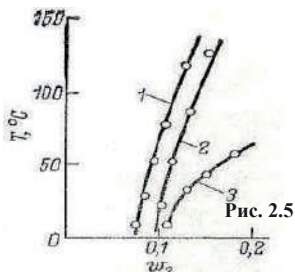


Рис. 2.5

Фазовая диаграмма системы ПФТА – 98 %-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [8] (1 и 2 – кривые составов сосуществующих изотропной (1) и анизотропной (2) фаз; 3 – кривая перехода анизотропного раствора в твердое состояние)

Фазовые диаграммы построены для систем: ПБА – ДМАА [9], ПБГ – бензиловый спирт [10], ПФТА –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – вода [11], ПБГ – м-крезол [12], сополимер парафенилен-диамина с терефталевой кислотой –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сополимер парафенилендиамина с 4,4'-(дифенилдикарбоновой кислоты) –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [13], ПБГ – дихлоруксусная кислота [14], полигексизиоцианат – тетрахлолэтан и поли(50 % бутил- + 50 % п-анизол-3-про-пил)изоцианат – тетрахлолэтан [15], сополимер п-фенилентерефталамида и бензимидазола –  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [16].

Ведя речь о полимерных ЖК системах, нельзя не упомянуть работы, касающиеся исследований ЖК состояния целлюлозы и её производных [17]. Целлюлоза – один из наиболее распространённых природных полимеров – широко используется в различных областях народного хозяйства. Жидкокристаллическое состояние в растворах и расплавах ряда производных целлюлозы было обнаружено в 1980-ые годы. Ряд исследований по структуре молекул целлюлозы и её производных показал, что они имеют жёсткую спиральную конформацию в упорядоченных областях, которая стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Если при растворении указанных полимеров внутримолекулярные Н-связи сохраняются, то молекулы остаются жёсткоцепными 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 её производных используют так называемые спирализующие растворители, которые разрывают только межмолекулярные Н-связи (ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксан, хлорированные углеводороды) [17].

На следующих рисунках представлены фазовые диаграммы растворов производных целлюлозы:

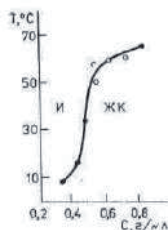


Рис. 2.6

Участок диаграммы состояния растворов трикарбанилата целлюлозы в метилэтилкетоне [18]

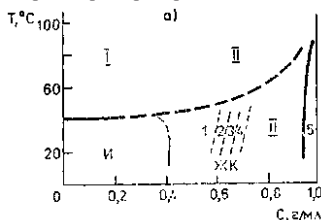
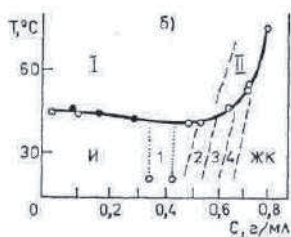


Рис. 2.7

Вариант диаграммы состояния системы ОПЦ – вода по [19]. 1 – мутный раствор; 2 – красный; 3 – зелёный; 4 – фиолетовый; 5 – прозрачная плёнка. I – осадок; II – гель



Вариант диаграммы состояния системы ОПЦ – вода по [20]  
1 – двухфазная область, 2 – красный; 3 – зелёный; 4 – фиолетовый; II – гель

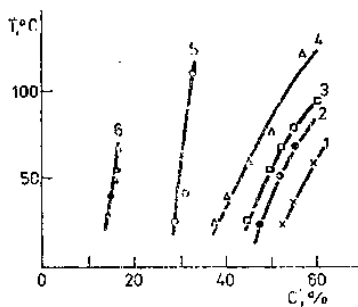


Рис. 2.9

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].

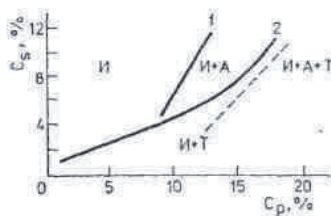


Рис. 2.10

Участок фазовой диаграммы системы целлюлоза – (ДМАА+LiCl) [17]. И – изотропный раствор, А – анизотропный раствор, Т – твердая фаза

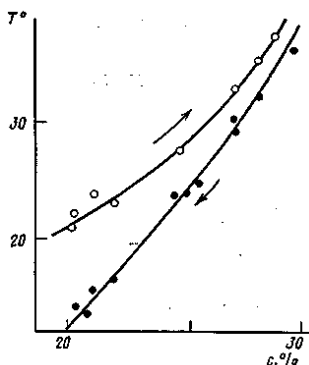


Рис. 2.15

Фрагмент фазовой диаграммы растворов ЦЭЦ в ТФУК [22]

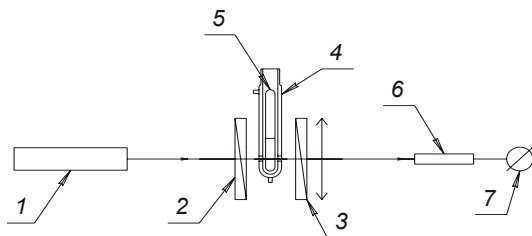
На кафедре высокомолекулярных соединений Уральского государственного университета были проведены систематические исследования фазовых жидкокристаллических переходов в растворах эфиров целлюлозы [23-36]. Характеристики изученных полимеров приведены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

### Характеристики полимеров

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

При определении типа фазового перехода в растворах использовали поляризационно - фотоэлектрическую установку (рис. 2.16).



**Рис. 2.16**

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 - неоновых 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.

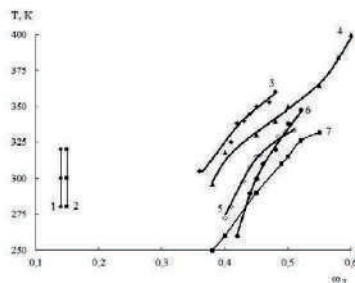
Было изучено влияние молекулярной массы и химического строения полимера, природы растворителя на положение пограничных кривых.

## 2.1. Влияние молекулярной массы полимера на фазовые диаграммы растворов эфиров целлюлозы

Согласно теории Флори [5], критическая объёмная 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  $\varphi_2^*$  – критическая объёмная доля полимера;  $x$  – степень асимметрии макромолекулы (отношение длины молекулы к её диаметру). В работе [37] методом светорассеяния изучены разбавленные растворы гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦ) в этаноле. Обнаружено методом рассеяния света, что в этаноле ГПЦ диспергирована до отдельных макромолекул с  $M=1.6 \times 10^5$  и радиусом инерции молекулы 74 нм. Авторы полагают, что

макромолекулы имеют асимметричную продолговатую форму. Чем больше молекулярная масса и размеры макромолекул, тем больше асимметрия, тем больше  $\chi$  и меньше  $\varphi_2^*$ .

На рис. 2.17 приведены определенные для систем ГПЦ-1 – ДМАА, ГПЦ-3 – ДМАА, ГПЦ-1 – этанол, ГПЦ-2 – этанол, ГПЦ-3 – этанол, ГЭЦ-1 – вода, ГЭЦ-3 – вода пограничные кривые, отделяющие прозрачные изотропные растворы (I) от опалесцирующих анизотропных (II) ( $\omega_2$  – массовая доля полимера в растворе).

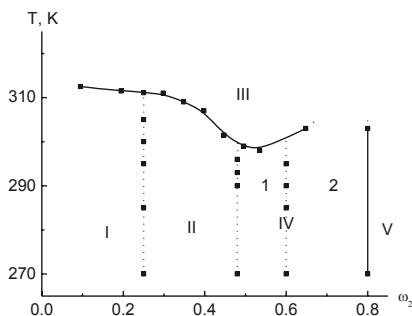


**Рис. 2.17**

Пограничные кривые систем ГЭЦ4 ( $M_n=4.5 \times 10^5$ ) – вода (1), ГЭЦ1 ( $M_w=6.2 \times 10^4$ ) – вода (2), ГПЦ4 ( $M_w=1.15 \times 10^6$ ) – этанол (3), ГПЦ2 ( $M_w=1.5 \times 10^5$ ) – этанол (4), ГПЦ4 ( $M_w=1.15 \times 10^6$ ) – ДМАА (5), ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – этанол (6), ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМАА (7)

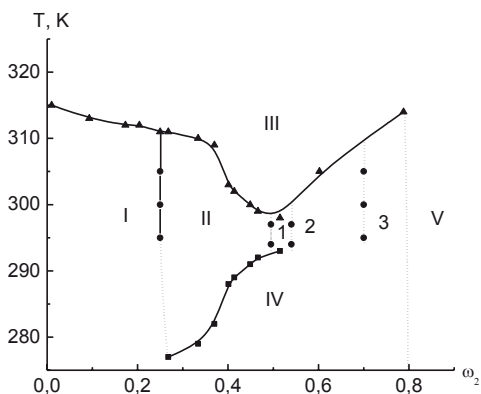
Из приведённых данных следует, что с увеличением молекулярной массы полимера, пограничная кривая, разделяющая изотропную и анизотропную области, смещается в область меньших концентраций, что согласуется с теорией Флори. Таким образом, для систем с ЖК переходами наблюдается такая же зависимость, как и для систем с кристаллическим разделением фаз [38]: с увеличением молекулярной массы кристаллизующегося полимера кривая ликвидуса также смещается в область меньших концентраций полимера и более высоких температур.

На рис. 2.18 – 2.20 приведены фазовые диаграммы систем ГПЦ – вода для образцов полимера с разной молекулярной массой. В данных системах наблюдается наложение двух фазовых переходов: фазового ЖК перехода и аморфного расслаивания с НКТР. Исследованию фазового равновесия системы ГПЦ – вода посвящен ряд работ [38-41], в которых приводятся значения НКТР этой системы.



**Рис. 2.18**

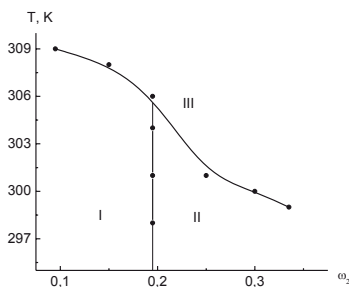
Фазовая диаграмма системы ГПЦ-1 – вода. I - область изотропных прозрачных растворов, II - область сосуществования изотропной и анизотропной фаз, III - область аморфного расслаивания, IV - область анизотропных растворов, V - область кристаллосольватов. 1 - неокрашенный раствор 2 – раствор синего цвета



**Рис. 2.19**

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 зелёного цвета, 3 – раствор фиолетового цвета





**Рис. 2.20**

Фазовая диаграмма системы ГПЦ-3 – вода. I - область изотропных прозрачных растворов, II - область сосуществования изотропной и анизотропной фаз, III - область аморфного расщепления

Водные растворы ГПЦ относятся к системам с сильными электроно–донорными (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 [42]. 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% [42]. 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, 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  $\theta_n$ -температуры, например: для системы метилцеллюлоза – вода НКТР = 328 К [43], для системы нитрат целлюлозы – этанол  $\theta_n = 301 - 310$  К [44]. В работе [45] 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 [46, 47].

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 [48]. В области концентраций полимера  $\omega_2 \geq 0.8$  в системе ГПЦ – вода образуются кристаллосольваты, сохраняющиеся при повышенных температурах [41]. Окрашивание анизотропных растворов в синий цвет для системы ГПЦ-1 – вода и красный, зелёный и фиолетовый цвет для системы ГПЦ-2 – вода свидетельствует об образовании в изученных системах жидких кристаллов холестерического типа [17]. С увеличением молекулярной массы ГПЦ наблюдается понижение НКТР и уменьшение концентрации образования ЖК фазы.

## 2.2. Влияние химического строения молекул полимера на жидкокристаллические переходы

Следует отметить, что теория Флори не рассматривает влияния химического строения молекул полимера и растворителя на фазовые ЖК переходы. На рис. 2.22 приведены результаты исследования фазовых переходов систем: ГПЦ1 – ДМФА (1) и ЭЦ1 – ДМФА.

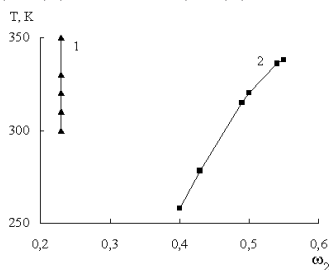
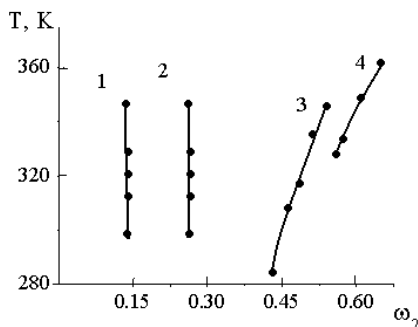


Рис. 2.22

Пограничные кривые систем ЭЦ1( $M_n=2.6 \times 10^4$ ) – ДМФА (1) и ГПЦ1( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМФА (2)

Видно, что пограничная кривая системы ЭЦ1 – ДМФА, отделяющая изотропные растворы от анизотропных, находится в области меньших концентраций полимера, чем пограничная кривая системы ГПЦ1 – ДМФА. Замена разветвленного гидроксипропильного радикала на этильный усиливает взаимодействие между звеньями соседних макромолекул полимера ЭЦ, что облегчает образование ЖК фазы. Наряду с этим меньшая полярность молекул ЭЦ1 ухудшает взаимодействие с полярным растворителем ДМФА.

На рис. 2.23 приведены пограничные кривые систем ЭЦ1 – этанол (1), ЭЦ1 – ДМФА (2), ГПЦ2 ( $M_w=1.5 \times 10^5$ ) – этанол (4) и ГПЦ2 ( $M_w=1.5 \times 10^5$ ) – ДМСО (5).



**Рис. 2.23**

Пограничные кривые систем: ЭЦ1 ( $M_n=2.6 \times 10^4$ ) – этанол (1) ЭЦ1 ( $M_n=2.6 \times 10^4$ ) – ДМФА (2), ГПЦ2 ( $M_w=1.5 \times 10^5$ ) – этанол (3) и ГПЦ2 ( $M_w=1.5 \times 10^5$ ) – ДМСО (4)

Из полученных данных следует, что как и для растворов в ДМФА (рис. 2.22), в этанольных растворах замена в звеньях эфиров целлюлозы гидроксипропильного радикала на этильный приводит к уменьшению концентрации возникновения ЖК фазы. Аналогичная зависимость наблюдается и для систем ЭЦ1 – ДМФА и ГПЦ2 – ДМСО.

Пограничные кривые, отделяющие изотропные растворы от анизотропных, для систем ГПЦ – этанол, ГПЦ – ДМАА и ГПЦ – ДМСО изменяются с температурой. Это может быть обусловлено тем, что при высоких температурах тепловое движение молекул может разрушать жидкокристаллический порядок. Следовательно, необходима большая концентрация полимера для сохранения жидкокристаллического порядка.

Пограничные кривые систем ГЭЦ – вода, ЭЦ – ДМФА и ЭЦ – этанол не зависят от температуры и расположены в области меньших концентраций.

Это может быть связано с сильным межцепным взаимодействием и большей плотностью упаковки макромолекул ЭЦ и ГЭЦ. Действительно, неразветвленные этильные и гидроксипропильные радикалы звеньев соседних макромолекул ЭЦ и ГЭЦ способны давать более плотную упаковку друг с другом, чем разветвленные пропильные радикалы ГПЦ [49-51]. Так, в работе [52] при изучении плёнок эфиров целлюлозы методом ИК спектроскопии обнаружено, что полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп  $\nu_{OH}$  смещена в область меньших волновых чисел по сравнению с полосой поглощения валентных колебаний связи О–Н для гидроксильной группы в отсутствие межмолекулярных взаимодействий. Это смещение обусловлено образованием различных по прочности внутри- и межмолекулярных водородных связей. Полоса поглощения для ГЭЦ смещена в область наиболее низких частот по сравнению с полосами ЦЭЦ и ЦЭГЭЦ (цианэтилгидроксипропилцеллюлозы). Такое смещение свидетельствует об ослаблении связей О–Н в результате образования гидроксильными группами макромолекулы водородных связей с гидроксильными группами и атомами кислорода соседних макромолекул. Следовательно, ГЭЦ является более ассоциированным полимером по сравнению с ЦЭЦ и ЦЭГЭЦ. Для ЦЭЦ полоса поглощения групп О–Н лежит в области более высоких частот, значит, она является наименее ассоциированным соединением. ЦЭГЭЦ занимает промежуточное положение. Метилцеллюлоза также ассоциирована, только в меньшей степени, что обусловлено наличием в звеньях цепи метоксильной группы, уменьшающей долю водородных связей между макромолекулами.

В результате более сильного межцепного взаимодействия между макромолекулами ЭЦ и ГЭЦ в их растворах образуются крупные надмолекулярные частицы, которые не разрушаются при нагревании. Это подтверждается данными о диаметре супрамолекулярных частиц  $d_w$  ЭЦ и ГЭЦ (см. Табл. 2.2). Величина  $d_w = 2r_w$ , где  $r_w$  – средневзвешенное значение радиуса рассеивающих свет частиц, определённого методом спектра мутности). Поэтому положение пограничных кривых систем ЭЦ – ДМФА и ЭЦ – этанол не зависит от температуры.

Из сопоставления величин  $d_w$  и размеров макромолекул  $(h^2)^{1/2}$  табл. 2 следует, что при массовой доле полимера  $\omega_2 = 0.05$  рассеивающие свет частицы являются надмолекулярными образованиями. Для растворов ЦЭЦ и ГПЦ диаметры рассеивающих свет частиц не превышают 320 нм, для растворов ЭЦ они составляют 580 нм, а для растворов ГЭЦ – от 1600 до 2480 нм. Рассеивающие свет частицы ГПЦ и ЦЭЦ состоят из нескольких

макромолекул. В системах на основе ГЭЦ и ЭЦ молекулярно - дисперсные растворы не образуются. Крупные рассеивающие свет частицы, вероятно, являются остатками первоначальной структуры полимера, стабилизированной большим количеством прочных водородных связей между соседними гидроксильными группами и более плотной упаковкой неразветвленных этильных и гидроксипропильных радикалов звеньев соседних макромолекул.

Таблица 2

Диаметры ( $d_w$ ) рассеивающих свет частиц в растворах и среднеквадратичные расстояния между концами цепи  $((h^2)^{1/2})$  макромолекул эфиров целлюлозы.  $T=298\text{ K}$

Система ( $\omega_2=0.05$ )	$d_w$ , нм	$(h^2)^{1/2}$ , нм
ЦЭЦ ( $M=0.90 \times 10^5$ )- ДМАА	110	60
ЦЭЦ – ДМФА	300	60
ГПЦ1 – этанол	320	64
ГПЦ1 – вода	180	64
ГЭЦ1 – вода	1780	45
ГЭЦ1 – ДМФА	2480	45
ГЭЦ2 – ДМФА	1600	51
ГЭЦ2 – ДМАА	1800	51
ЭЦ2 – ДМАА	580	80

На рис. 2.24 приведены пограничные кривые систем: ЦЭНЦ – ДМАА; ЦЭНЦ – ДМФА; ЦЭЦ – ДМФА; ЦЭЦ – ДМАА.

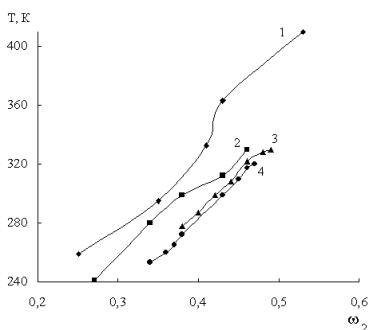
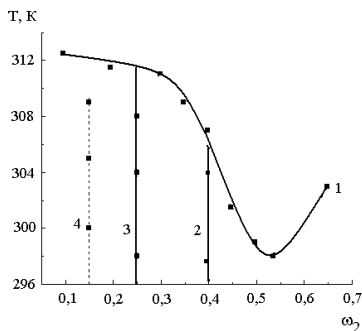


Рис. 2.24

Пограничные кривые систем: ЦЭНЦ – ДМАА (1), ЦЭНЦ – ДМФА (2), ЦЭЦ ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМФА (3) и ЦЭЦ ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМАА (4)

Из рис. 2.24 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 повышает жесткость цепей, что приводит к увеличению степени асимметрии макромолекул и, следовательно, к образованию ЖК фазы при меньших концентрациях полимера.

На рис. 2.25 приведены пограничные кривые для водных растворов ГПЦ1 и ГЭЦ1.



**Рис. 2.25**

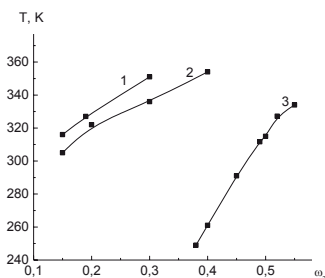
Пограничные кривые систем: ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – вода (1, 2, 3) и ГЭЦ1 ( $M_w=6.2 \times 10^4$ ) – вода (4).

Линии 3 и 4 – границы перехода изотропный раствор – анизотропный раствор. Линии 2 и 3 ограничивают область сосуществования изотропной и анизотропной фаз

Из рис. 2.25 следует, что замена в макромолекулах гидроксипропильного радикала на гидроксипропиловый приводит к существенному изменению фазовой диаграммы: 1) ЖК фаза в растворах ГЭЦ образуется при меньших концентрациях. Это может быть связано с неразветвленностью и меньшим размером гидроксипропилового радикала по сравнению с гидроксипропиловым, что способствует увеличению межцепного взаимодействия. 2) НКТР в растворах ГЭЦ не обнаружена. ГПЦ содержит 10 – 15 % кристаллической фазы и 90 – 85 % застеклованной холестерической ЖК фазы [53, 54]. Степень кристалличности ГЭЦ практически равна нулю. В случае ГПЦ структурные изменения при растворении в воде могут быть связаны с изотермическим плавлением кристаллических доменов и с релаксацией метастабильной стеклообразной структуры. Для ГЭЦ может наблюдаться только релаксация метастабильной стеклообразной структуры. Межмолекулярные взаимодействия ГПЦ с водой определяются как сольватацией макромолекул водой с образованием водородных связей между полимером и растворителем [17, 41], так и явлением “гидрофобной гидратации” самой воды [42]. Именно

с температурным плавлением уплотненной водной структуры вокруг гидрофобных фрагментов полимера связывают авторы работы [45] фазовое разделение системы ГПЦ – вода при повышении температуры. Межмолекулярные взаимодействия ГЭЦ с водой могут также определяться как сольватацией макромолекул водой с образованием водородных связей между полимером и растворителем, так и явлением “гидрофобной гидратации” самой воды. Однако поскольку в молекулах ГЭЦ отсутствуют метильные группы, то явление “гидрофобной гидратации” проявляется в меньшей степени и НКТР для этой системы не наблюдается.

На рис. 2.26 приведены пограничные кривые систем: ГЭЦ2 – ДМАА, ЭЦ – ДМАА и ГПЦ1 – ДМАА.

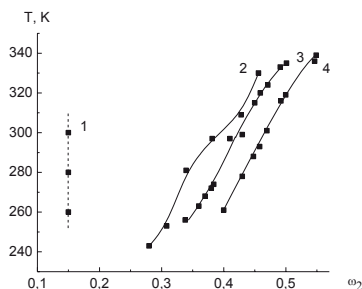


**Рис. 2.26**

Пограничные кривые систем: ГЭЦ2 ( $M_w=8.6 \times 10^4$ ) – ДМАА (1), ЭЦ ( $M_w=1.6 \times 10^5$ ) – ДМАА (2) и ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМАА (3)

Видно, что для растворов ГЭЦ, ЭЦ и ГПЦ в ДМАА наблюдается такая же закономерность в смещении пограничных кривых, что для водных и этанольных растворов по описанным выше 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. При этом пограничные кривые для растворов ГЭЦ и ЭЦ находятся в области меньших концентраций, чем для растворов ГПЦ, что связано с наличием в молекулах ГПЦ больших разветвлённых гидроксипропильных радикалов..

На рис. 2.27 приведены пограничные кривые систем: ГЭЦ1 – ДМФА, ЦЭНЦ – ДМФА, ЦЭЦ – ДМФА и ГПЦ1 – ДМФА.



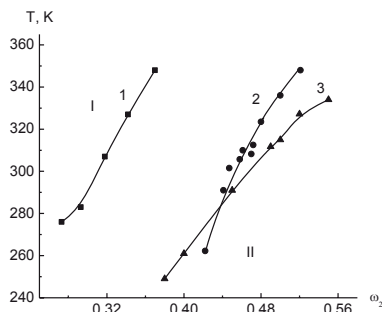
**Рис. 2.27**

Пограничные кривые систем: ГЭЦ1 ( $M_w=6.2 \times 10^4$ ) – ДМФА (1), ЦЭНЦ – ДМФА (2), ЦЭЦ ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМФА (3) и ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМФА (4)

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

### 2.3. Влияние химического строения молекул растворителя на жидкокристаллические переходы

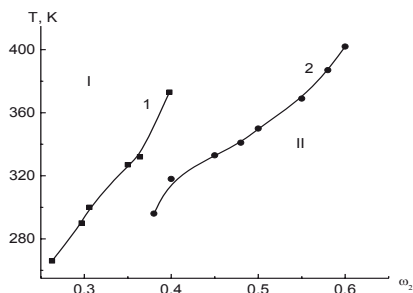
На рис. 2.28 – 2.30 приведены пограничные кривые для растворов ГПЦ и ЦЭЦ в различных растворителях.



**Рис. 2.28**

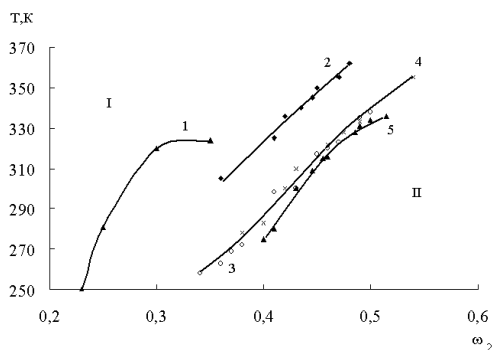
Пограничные кривые систем ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – уксусная кислота (1), ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – этанол (2) и ГПЦ1 ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМАА (3)





**Рис. 2.29**

Пограничные кривые систем ГПЦ2 ( $M_w=1.5 \times 10^5$ ) – уксусная кислота (1), ГПЦ2 ( $M_w=1.5 \times 10^5$ ) – этанол (2). I – изотропные растворы, II – анизотропные растворы.



**Рис. 2.30**

Пограничные кривые систем ЦЭЦ ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ТФУК/МХ (1) ГПЦ4 ( $M_w=1.15 \times 10^6$ ) – этанол (2), ЦЭЦ ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМФА (3 о), ЦЭЦ ( $M_w=0.9 \times 10^5$ ) – ДМАА (4 х), ГПЦ4 ( $M_w=1.15 \times 10^6$ ) – ДМАА (5)

Как следует из приведенных данных, положение пограничных кривых по оси составов существенно зависит от природы растворителя. Чем лучше растворитель, тем в большей степени он разрушает исходную структуру полимера. Поэтому образование ЖК фазы в растворе будет возникать при большем содержании полимера. Полярный растворитель должен быть более хорошим растворителем полярных эфиров целлюлозы. В табл. 2.3 проведено сопоставление вторых вириальных коэффициентов и дипольных моментов молекул растворителей для растворов ацетата целлюлозы

Таблица 2.3

Вторые вириальные коэффициенты и дипольные моменты молекул растворителей для растворов ацетата целлюлозы [55].

Растворитель	$A_2 \times 10^4 \text{ см}^3 \text{ моль/г}^2$	Дипольный момент, D
ДМАА	7.5	3.86
вода	3.1	1.68
формамид	8.4	3.7

Из табл. 2.3 следует, что с увеличением полярности молекул растворителей вторые вириальные коэффициенты возрастают, что свидетельствует об улучшении термодинамического взаимодействия компонентов.

Пограничная кривая системы ГПЦ-2 – этанол находится в области меньших концентраций, чем кривая системы ГПЦ-2 – ДМСО. Это также может быть связано с разной полярностью молекул растворителей. Дипольный момент молекулы этанола  $\mu=1.69 \text{ D}$  [56] меньше дипольного момента ДМСО  $\mu=3.96 \text{ D}$  [56]. Полярный растворитель ДМСО в большей степени разрушает исходную структуру полярного полимера, что приводит к уменьшению размеров супрамолекулярных частиц. Поэтому необходима большая концентрация полимера для образования ЖК порядка в растворах. Аналогичная зависимость наблюдается и для растворов ЭЦ. Дипольный момент молекулы ДМФА  $\mu=3.81 \text{ D}$  [56] больше дипольного момента молекулы этанола  $\mu=1.69 \text{ D}$  и ЖК состояние образуется в системе ЭЦ – ДМФА при большей концентрации полимера.

В табл. 2.4 сопоставлены термодинамические параметры взаимодействия для систем эфир целлюлоза – растворитель и физические свойства растворителей [52, 57].

Таблица 2.4

Дипольные моменты и минимальные значения энергии Гиббса смешения эфиров циллюлозы с низкомолекулярными жидкостями

Полимер	Растворитель	$\mu, D$ [57 51]	$-\Delta G^m$ , Дж/моль Раствора [52 45]
МЦ	Хлороформ	1.06	1400
	H <sub>2</sub> O	1.83	1350
	Этанол	1.69	1200
ЦЭЦ	Хлороформ	1.06	1400
	H <sub>2</sub> O	1.83	1250
	Ацетон	2.85	1400
	Этанол	1.68	900
ЦЭГЭЦ	Хлороформ	1.06	1400
	ТФУК	2.28	4250
	H <sub>2</sub> O	1.83	1150
	Диоксан	0.45	1250
	Ацетон	2.85	1700
ГЭЦ	Хлороформ	1.06	1300
	H <sub>2</sub> O	1.83	1700
	Этанол	1.68	1050
	Диоксан	0.45	300

Термодинамические параметры для водных растворов полимеров различны. Растворяющая способность воды обусловлена возможностью образования между ее молекулами и молекулами других веществ водородных связей. Для ГЭЦ, молекулы которой содержат наибольшее количество гидроксильных групп, вода является наилучшим растворителем. Практически одинаковое хорошее взаимодействие с хлороформом (ХФ) и с водой характерно для МЦ – наименее ассоциированного полимера, с небольшим по размеру неполярным заместителем и оставшимися незамещенными гидроксильными группами. В то же время ЦЭЦ и ЦЭГЭЦ, содержащие полярные нитрильные группы, обладающие донорными свойствами [51], имеют высокое сродство к ХФ и низкое – к воде, несмотря на наличие незамещенных гидроксильных групп. При этом, по-видимому, вследствие высокой плотности упаковки и как следствие сильного межцепного взаимодействия ЦЭЦ не растворяется, а только ограниченно набухает в воде. Это может свидетельствовать о меньшей роли водородных связей для растворения цианэтилированных эфиров. Данное предположение подтверждается и низким сродством ЦЭЦ по отношению к этанолу. Диоксан, являющийся донором электронов для

молекул полимеров [57], и также способный к образованию Н-связей, имеет малое термодинамическое сродство к ГЭЦ и ЦЭГЭЦ. При этом, как следует из табл. 4, за некоторым исключением, чем больше полярность молекул растворителя (больше дипольный момент молекулы), тем более отрицательные значения энергии Гиббса смешения, т.е. лучше растворимость изученных эфиров целлюлозы. Таким образом, в первом приближении величина дипольного момента может быть использована как оценка качества растворителя для эфиров целлюлозы.

Тем не менее, известно, что молекулы целлюлозы и её 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 табл. 2.5.

Таблица 2.5

Дипольный момент, потенциал ионизации, акцепторные числа растворителей и концентрации возникновения ЖК фазы в системах. T=298 К.

Растворитель	$\mu$ , D [50, 51]	$\phi$ , эВ [58]	A [58]	$\omega_2^*$			
				ГПЦ1	ГПЦ2	ГПЦ4	ЦЭЦ
ДМАА	3.86	$\leq 9.65$	13.6	0.45		0.43	0.42
ДМФА	3.81	$\leq 10.16$	16.0				0.42
Этанол	1.69	10.25	37.1	0.44	0.38	<0.36	Ограниченно набухает
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	Ограниченно набухает

Для характеристики полярности молекул растворителя 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 лёгкую 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. Полученные результаты подтверждают концепцию электронодонорно - акцепторного взаимодействия, предложенную для растворов целлюлозы [27]. При этом изученные производные целлюлозы проявляют более сильные донорные свойства, чем акцепторные.

Следует отметить, что: рассмотренные фазовые диаграммы характеризуют поведение полимерных систем, не возмущённых внешним полем (магнитным, механическим). 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

### ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ 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/час. За температуру фазового перехода принимали температуру начала помутнения раствора.
2. В металлический рабочий узел вискозиметра помещали раствор, измеряли температурную зависимость напряжения сдвига  $\tau$  и рассчитывали вязкость  $\eta$ . За  $T_f$  принимали температуру резкого изменения хода кривой  $\eta - T$ .

На рис. 3.1 и 3.2 приведены температурные и концентрационная зависимости вязкости изученных растворов. Они описываются кривыми с резкими максимумами, что типично для растворов с ЖК переходами [1 – 7].

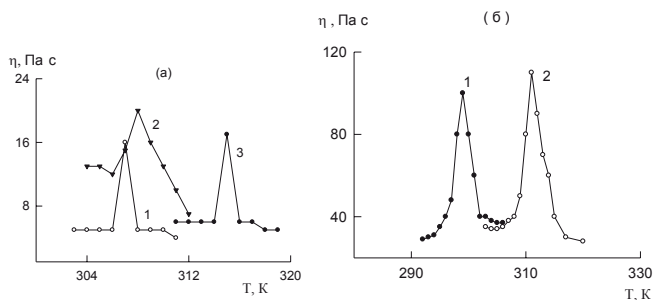


Рис. 3.1

Температурные зависимости вязкости растворов. а: 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  $\gamma = 8 \text{ c}^{-1}$ .

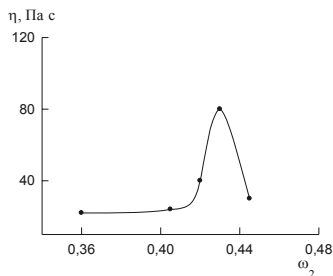
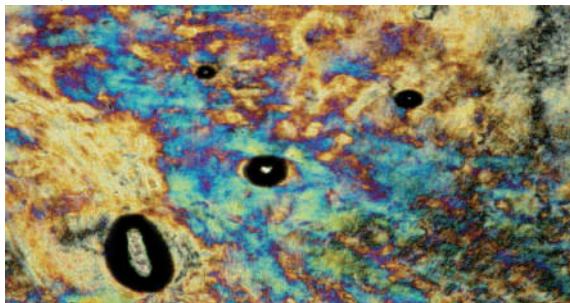


Рис. 3.2

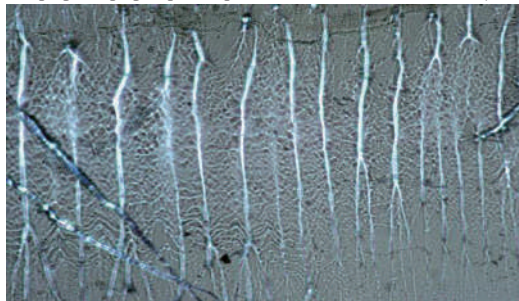
Концентрационная зависимость вязкости системы ГПЦ-3 – этанол.  $T = 313 \text{ K}$ .  $\gamma = 8 \text{ c}^{-1}$

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. 3.3 – 3.7).



**Рис. 3.3**

Микрофотография раствора ГПЦ-3 –ДМАА.  $c=47.9\%$ .  $\gamma = 0$ .  $\times 120$ .



**Рис. 3.4**

Микрофотография раствора ГПЦ-3 – ДМАА.  $c = 45.5\%$ .  $\gamma = 12\text{ c}^{-1}$ .  $\times 120$

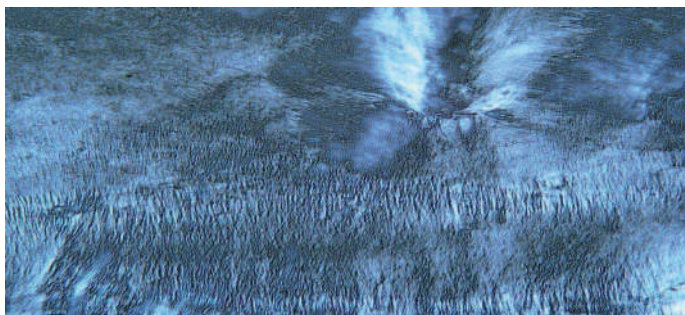


Рис. 3.5

Микрофотография раствора ГПЦ-3 – ДМАА.  $c = 42.9 \%$ .  $\gamma = 60 \text{ с}^{-1}$ .  $\times 120$

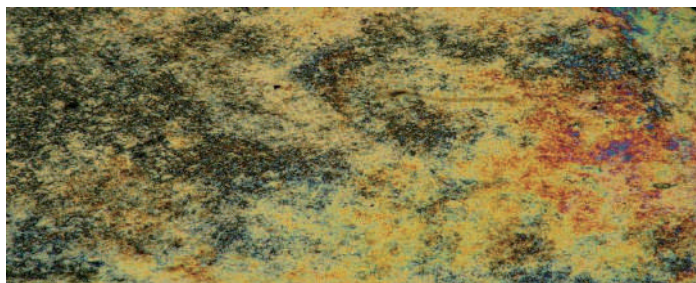


Рис. 3.6

Микрофотография раствора ЦЭЦ в ДМАА.  $c = 51.2 \%$ .  $\gamma = 0$ .  $\times 120$ .



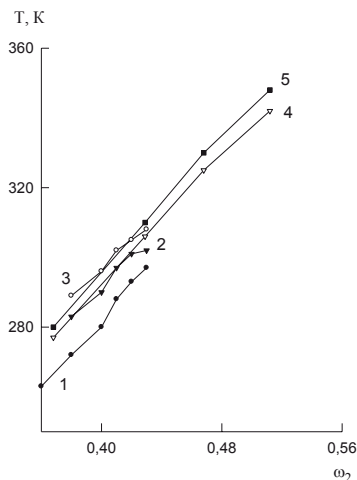
Рис. 3.7

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, то температурно - концентрационная область существования анизотропных растворов в механическом поле изменяется.

На рис. 3.8 приведены пограничные кривые, отвечающие началу возникновения ЖК фазы в растворах ЦЭЦ в ДМФА и ДМАА, определенные в статических условиях и в сдвиговом поле.



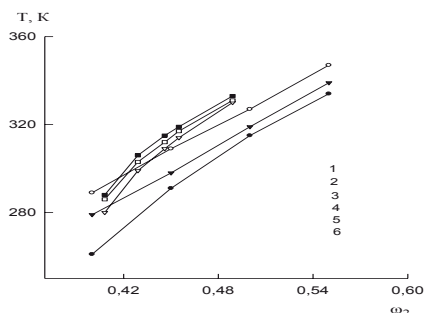


**Рис. 3.8**

Пограничные кривые растворов ЦЭЦ в ДМФА (1-3) и ДМАА (4, 5):  
 $\gamma = 0$  (1, 4), 60 (2), 12 (3) и 2.4 (5)  $\text{c}^{-1}$

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 рис. 3.9.

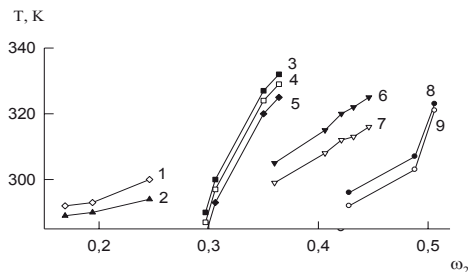


**Рис. 3.9**

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  $\text{c}^{-1}$  (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 рис. 3.10.

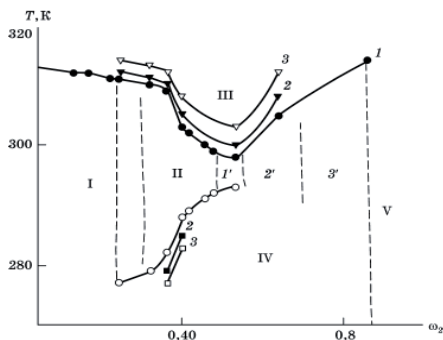


**Рис. 3.10**

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  $6\text{ c}^{-1}$  (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.

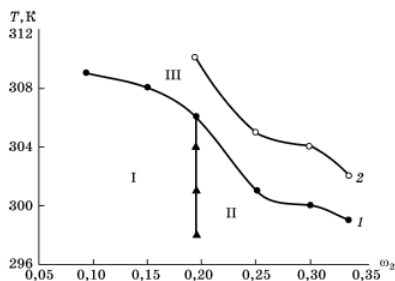
На рис. 3.11 и 3.12 приведены фазовые диаграммы систем ГПЦ-2 – вода и ГПЦ-3 – вода.



**Рис. 3.11**

Пограничные кривые системы ГПЦ-2 – вода, определенные при  $\gamma = 0$  (1), 12 (2) и  $60\text{ c}^{-1}$  (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 бинадали. 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. Обнаружено изменение цветности растворов с массовой долей полимера  $\omega_2 > 0.45$ . Наблюдаемый переход цветов красный → зеленый → фиолетовый свидетельствует об уменьшении длины волны рассеиваемого растворами света и может быть связан с уменьшением шага холестерической спирали при увеличении концентрации полимера в растворе.



**Рис. 3.12**

Пограничные кривые системы ГПЦ-3 – вода, определенные при  $\gamma = 0$  (1) и  $12 \text{ c}^{-1}$  (2). Пояснения в тексте

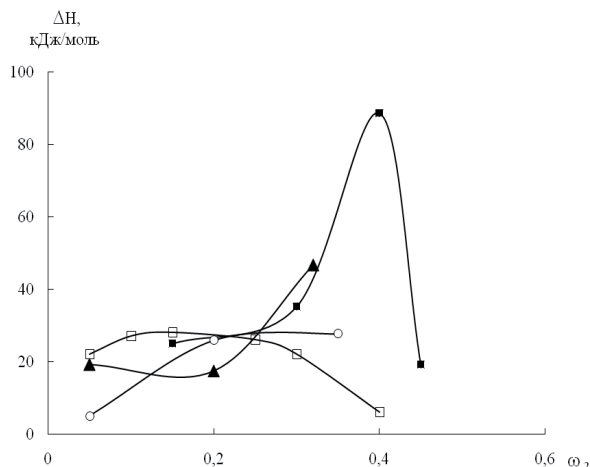
В связи с тем, что молекулярная масса ГПЦ-3 почти на порядок больше молекулярной массы ГПЦ-2, не удалось приготовить растворы ГПЦ-3 в широком диапазоне концентраций из-за ее плохой растворимости. На фазовой диаграмме (рис. 3.12) можно выделить три области: I – область изотропных прозрачных растворов, II – область анизотропных прозрачных растворов, III – область расслаивания при нагревании с выпадением анизотропного осадка белого цвета.

Из сопоставления фазовых диаграмм, приведенных на рис. 3.11 и 3.12, 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 градусов. 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 соотр. [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  $\Delta H^*$  с помощью уравнения  $\eta = Ae^{\Delta H^* / RT}$ . Рассчитанные величины  $\Delta H^*$  изотропных растворов полимеров и их смесей по порядку величины согласуются с аналогичными данными для других полимерных систем [11] и приведены на рис. 3.13 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  $\Delta H^*$  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. 3.13**

Концентрационные зависимости  $\Delta H^*$  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  $\Delta H^*$  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  $\Delta H^*$  не было обнаружено.

На рис. 3.14.приведены концентрационная зависимость  $\Delta H^*$  системы ГЭЦ-2 – ДМФА. На первом участке (изотропные растворы) наблюдается увеличение энтальпии с ростом концентрации, что согласуется с общепринятыми представлениями.

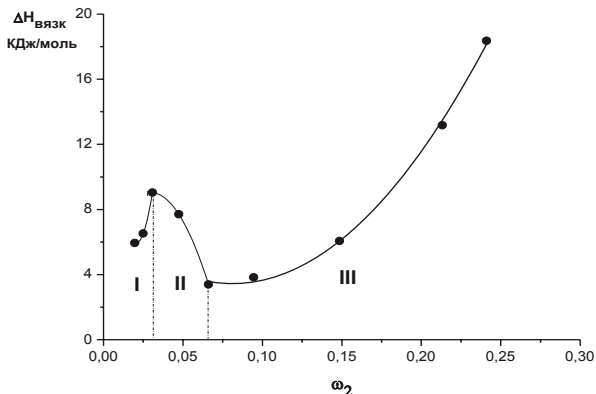


Рис. 3.14

Концентрационная зависимость энтальпии активации вязкого течения системы ГЭЦ-2 – ДМФА

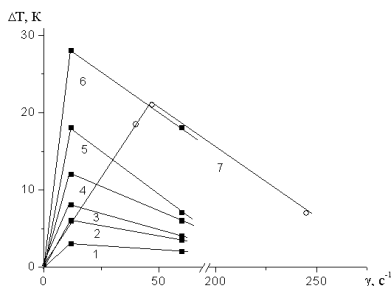
При образовании анизотропной фазы (участок II) величина энтальпии активации уменьшается в связи с изменением механизма течения, как это было описано выше для других систем. Второй участок кривой соответствует сосуществованию двух фаз: изотропной и анизотропной. Третий участок отвечает однофазным анизотропным системам. При этом повышение концентрации приводит только к возрастанию энтальпии активации вязкого течения растворов из-за увеличения межцепного взаимодействия. Таким образом, данные о концентрационной зависимости энтальпии 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  $\Delta T$  ( $\Delta T$  – разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях) от скорости сдвига  $\gamma$  описывается кривыми с максимумом (рис. 3.15). 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.

а



б

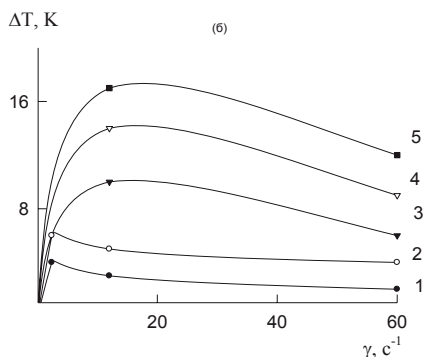


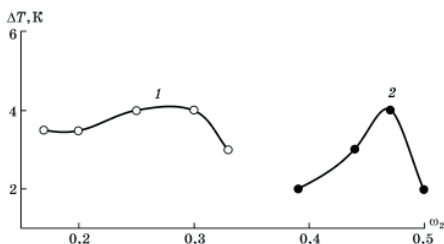
Рис. 3.15

Зависимость  $\Delta T$  от скорости сдвига растворов. а : ГПЦ-2 (1 – 3) и ГПЦ-1 (4 – 6) в ДМАА и ПЭ ( $M = 2.3 \times 10^5$ ) в п-ксилоле (7).  $\dot{\epsilon} = 48.9$  (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);  $\dot{\epsilon} = 42.9$  (1), 51.2 (2), 43.0 (3), 41.0 (4) и 38.0 % (5).

На рис. 3.15 для сравнения приведены данные для системы с кристаллическим разделением фаз ПЭ – п-ксилол. Видно, что ориентационные процессы (увеличение  $\Delta T$ ) для ЖК перехода наблюдаются при более низкой скорости сдвига ( $\sim$  на 1 порядок).

Увеличение молекулярной массы ЖК полимера уменьшает величину  $\Delta T$ . 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 рис. 3.15 а следует также, что с увеличением концентрации полимера в растворах наблюдается уменьшение величины  $\Delta T$ . Это связано, по-видимому, с возрастанием вязкости и плотности флуктуационной сетки зацеплений, препятствующей протеканию ориентационных процессов в системе. В целом концентрационная зависимость  $\Delta T$  должна описываться кривыми с максимумом (рис. 3.16).



**Рис. 3.16**

Концентрационная зависимость  $\Delta T$  для систем ГПЦ-3 – вода (1) и ГПЦ-1 – этанол (2),  $\gamma = 12$  (1) и  $8 \text{ c}^{-1}$  (2)

Повышение  $\Delta T$  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  $T_f$  и  $\Delta T$ . При последующем росте концентрации увеличение частоты сетки ослабляет влияние механического поля на фазовые переходы, приводя к уменьшению величины  $\Delta T$ .

Концентрационная зависимость энтальпии активации вязкого течения ЖК систем описывается кривой с экстремумами, концентрации которых отвечают концентрациям коридора, в котором сосуществуют изотропная и анизотропная фазы.



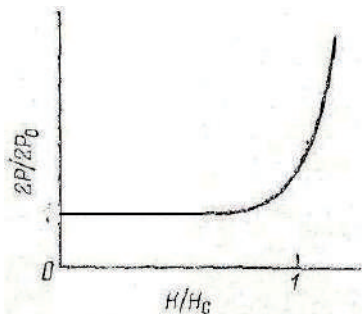
## Глава 4

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

### 4.1. Влияние магнитного поля на поведение жидkokристаллических 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 поперёк большой оси молекул. Молекулы ЖК веществ выстраиваются таким образом, чтобы направление с большими значениями  $\chi$  (или  $\epsilon$ ) оказалось параллельным вектору напряжённости 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 чётких 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 ещё недостаточно хорошо исследовано. Этими проблемами только начинают заниматься. Причём 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 каких-либо данных 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 напряжённости магнитного ( $H_c$ ) или электрического ( $E_c$ ) полей – к разрушению холестерического порядка и превращению его в вынужденный нематический. Т.е. воздействие силового поля на холестерическую спираль носит пороговый характер. Эволюция шага холестерической спирали под воздействием магнитного поля представлена на рис. 4.1 [1].



**Рис. 4.1**

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 системы приводила 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  $T_{\phi}$ , 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 усиление гидрофобного взаимодействия между «собственными» и «чужими» звеньями макромолекул.

В работах [3– 5] объектами исследования являются растворы фракций ПБГ различной молекулярной массы. Молекулярная упорядоченность характеризуется квадрупольным расщеплением сигнала ЯМР дейтронов, более чувствительным к молекулярной упорядоченности, чем дипольное расщепление ЯМР протонов. 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. 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. 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  $\gamma$ -лучами плёнок 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 текстуррентгенограмме. Последнее 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 минут 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 мм. 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 размеров  $10^{-2} - 10^{-3}$  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

$$H_c = \frac{\pi^2}{2} \left( \frac{K_{22}}{\Delta\chi_m} \right)^{1/2} \frac{1}{p_0},$$

где  $p_0$  – шаг холестерической спирали в отсутствие магнитного поля,  $\Delta\chi_m$  – анизотропия магнитной восприимчивости жидкого кристалла,  $K_{22}$  – модуль упругости холестерической мезофазы, препятствующей переориентации. Приведённое уравнение учитывает анизотропию  $\Delta\chi$  одной молекулы. Теория предсказывает медленное увеличение шага холестерической спирали при небольшой напряжённости магнитного поля, а затем экспоненциальный рост шага холестерической спирали вблизи критической напряжённости магнитного поля.

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., Сридхара с сотр. рассматривается мольная диамагнитная анизотропия для нематической мезофазы [1]

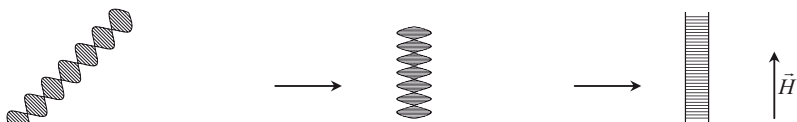
$$\Delta\chi^* = \chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^* = N_A(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$$

и холестерической мезофазы

$$\Delta\chi^* = \chi_{\parallel}^* - \chi_{\perp}^* = -0.5(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})Q,$$

где  $Q = 0.5(3\cos^2\theta - 1)$  – фактор ориентации ( $\theta$  – усреднённое 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 напряжённости, а затем уже исчезает азимутальный разворот между плоскостями с образованием ориентированной нематической мезофазы (рис. 4.2).

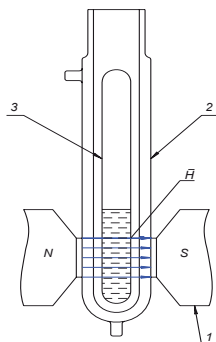


**Рис. 4.2**

Ориентационные процессы при нахождении холестерической спирали во внешнем магнитном поле ( $H > H_c$ )

#### 4.2. Фазовые переходы и структура растворов эфиров целлюлозы в магнитном поле

В данном разделе обсуждаются результаты исследований в магнитном поле, проведенные с помощью установки, создающей постоянное магнитное поле напряженностью до 15000 Э (рис. 4.3).



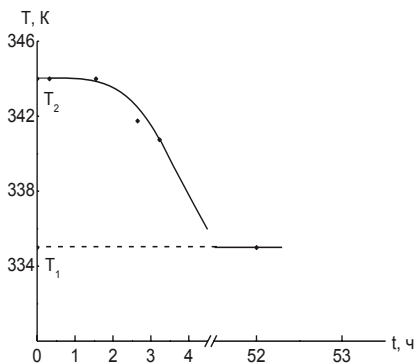
**Рис. 4.3**

Схема магнитной установки: 1 и 2 – наконечники электромагнита, 3 – термостатирующая рубашка, 4 – ампула с раствором,  $H$  – вектор напряженности магнитного поля

Между полюсами магнита помещали прозрачный раствор полимера в запаянной ампуле. Вектор напряженности магнитного поля направлен перпендикулярно слою раствора в запаянной ампуле. С помощью термостатирующей рубашки изменяли температуру раствора и фиксировали температуру начала появления опалесценции, которая вызвана возникновением ЖК состояния.

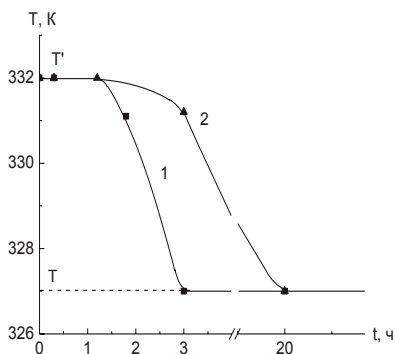
В магнитном поле были построены фазовые диаграммы следующих систем: ГПЦ – этанол, ГПЦ – ДМАА, ГПЦ – вода, ЦЭЦ – ДМАА, ЦЭЦ – ДМФА, ПБГ – ДМФА. При воздействии магнитного поля на ЖК растворы эфиров целлюлозы наблюдается повышение температуры фазового ЖК

перехода и сохранение повышенной температуры в течение многих часов после прекращения воздействия магнитного поля. Это позволяет говорить о том, что системы эфиры целлюлозы – растворители являются «системами с памятью». Результаты исследования представлены на рис. 4.4 – 4.6.



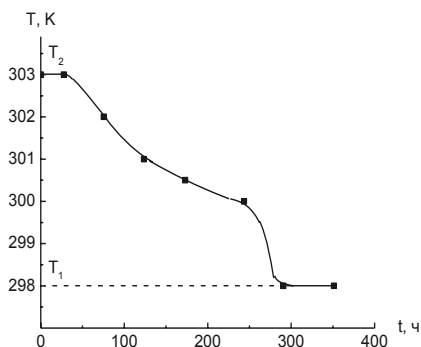
**Рис. 4.4**

Изменение  $T_{\Phi}$  раствора ГПЦ-3 в ДМАА ( $\omega_2 = 0.51$ ) после обработки магнитным полем с напряжённостью 7 кЭ.  $T_1 - T_{\Phi}$  при 0 кЭ,  $T_2 - T_{\Phi}$  при 7 кЭ. Температура термостатирования 370 К



**Рис. 13.5**

Изменение  $T_{\Phi}$  раствора ЦЭЦ в ДМАА ( $\omega_2 = 0.48$ ) после обработки магнитным полем с напряжённостью 7 кЭ.  $T_1 - T_{\Phi}$  при 0 кЭ,  $T_2 - T_{\Phi}$  при 7 кЭ. Температура термостатирования 370 К (1), 298 К (2).



**Рис. 4.6**

Изменение  $T_{\phi}$  раствора ГПЦ-1 в воде ( $\omega_2 = 0.535$ ) после обработки магнитным полем с напряжённостью 5 кЭ.  $T_1 - T_{\phi}$  при 0 кЭ,  $T_2 - T_{\phi}$  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  $\rightarrow$  нематический ЖК. 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 рис. 4.4 – 4.6, использовали для оценки времени релаксации  $\tau$  процесса обратного перехода нематический ЖК – холестерический ЖК в растворах после прекращения воздействия магнитного поля. Расчёты проводили по уравнению:

$$\Delta T = \Delta T^0 e^{-t/\tau}$$

где  $\Delta T^0$  и  $\Delta T$  – разность температур фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствие при  $t=0$  ( $\Delta T^0$ ) и при разных временах  $t$  после выключения магнитного поля ( $\Delta T$ ) соответственно. Рассчитанные величины  $\tau$  приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Величины  $\tau$  процесса перехода нематический ЖК – холестерический ЖК

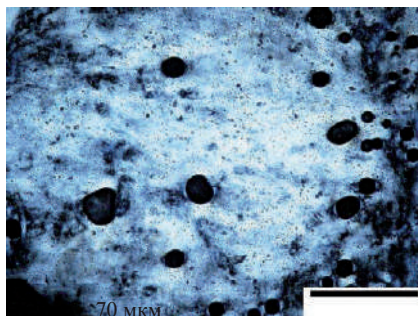
Система	T, К	$\tau$ , ч
ГПЦ-3 – ДМАА ( $\omega_2 = 0.51$ )	298	18
ЦЭЦ – ДМАА ( $\omega_2 = 0.48$ )	298	11
	370	8
ГПЦ-1 – вода ( $\omega_2 = 0.54$ )	298	260

Полученные данные использовали для оценки порядка величины теплоты активации ( $\Delta H$ ) 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.

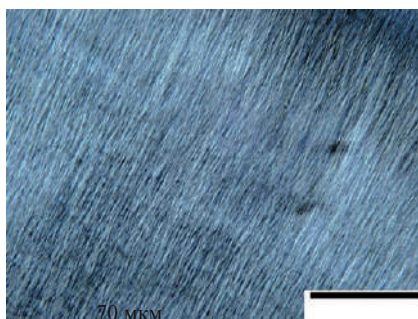
Рассчитанная величина  $\Delta H$  составила  $\sim 4$  кДж/моль.

Наряду с этим было обнаружено образование доменной структуры при воздействии на растворы производных целлюлозы магнитного поля. На рис. 4.7 представлены микрофотографии растворов ГПЦ-1 в ДМАА до и после воздействия магнитного поля.





а

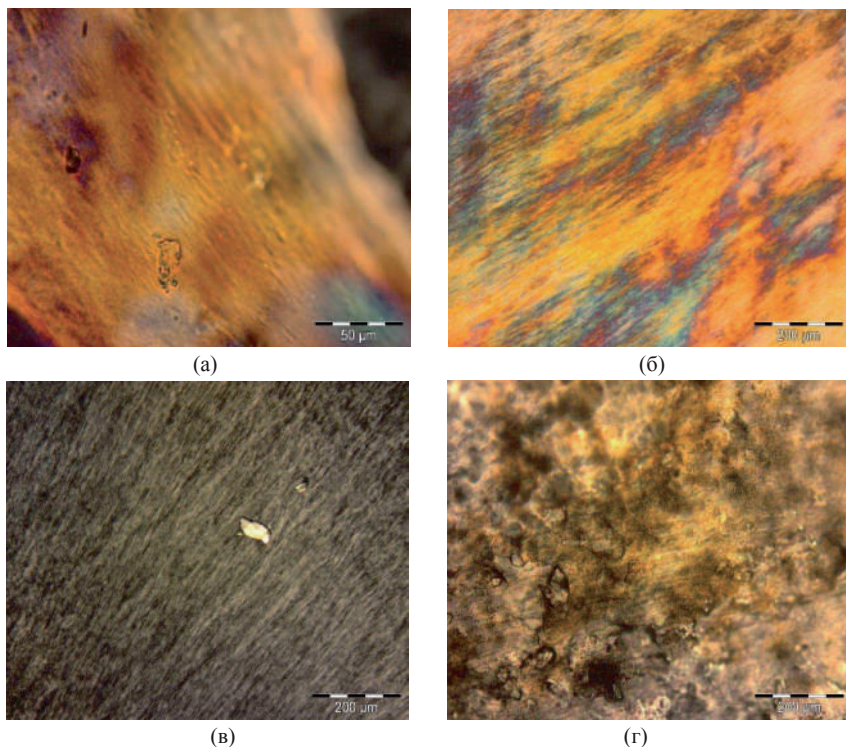


б

**Рис. 4.7**

Микрофотография раствора ГПЦ-1 в ДМАА ( $\omega_2 = 0,52$ ), до (а) и после (б) воздействия магнитного поля с напряжённостью 9 кЭ. Скрещенные поляриды. Съёмка на пропускание.

На рис. 4.8 приведены микрофотографии для систем ГПЦ-1 – этиленгликоль, ГПЦ-2 – этанол, ГПЦ-2 – ДМСО и ЭЦ – ДМФА, полученные после воздействия магнитного поля.



**Рис. 4.8**

Микрофотографии растворов: ГПЦ-1 – ЭГ,  $\omega_2 = 0.30$  (а), ГПЦ-2 – этанол,  $\omega_2 = 0.55$  (б), ГПЦ-2 – ДМСО,  $\omega_2 = 0.50$ , (в) и ЭЦ – ДМФА,  $\omega_2 = 0.40$  (г). Поляриды скрещены.  $H = 3.7$  кЭ

Наложение магнитного поля приводит к образованию доменной структуры, что обусловлено дополнительной ориентацией макромолекул в поле. Аналогичные данные были обнаружены и для других систем с ЖК переходами [17]. Макромолекулы ориентируются в магнитном поле относительно силовых линий, что обусловлено диамагнитной анизотропией макромолекул. Это приводит к образованию супрамолекулярных частиц в растворах, в особенности вблизи фазового ЖК перехода.

Измерение шероховатости поверхности пленок проводили методом оптической интерферометрии (профилометрии) с использованием оптического профилометра Wyko NT1100 в режиме: интерферометрия вертикального сканирования (VSI); увеличение объектива 50х. Методика измерений разработана Wyko [Patent Numbers 5.133.601; 5.204.734; 5.355.221]. Определяли:

а) среднее арифметическое ( $Ra$ ) абсолютных значений отклонений профиля поверхности в пределах базового размера

$$Ra = \frac{1}{MN} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N |Z_{ji}|$$

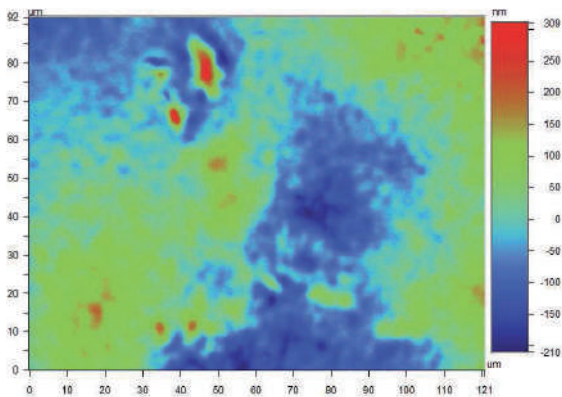
б) среднее квадратическое ( $Rq$ ) абсолютных значений отклонений профиля поверхности в пределах базового размера

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N Z^2(x_i, y_j)}$$

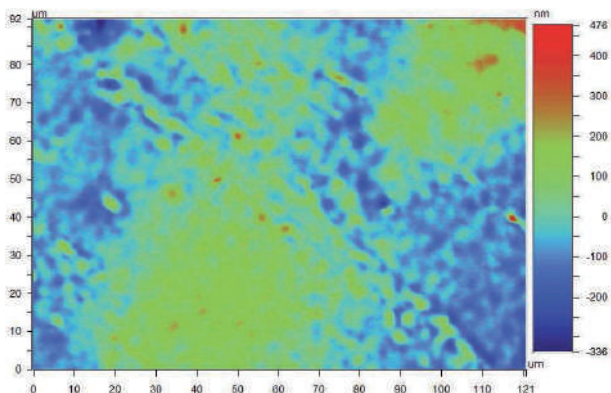
в) высоту неровностей ( $Rz$ ) профиля поверхности по десяти точкам в пределах базового размера

$$R_z = \frac{1}{10} [\sum_{j=1}^{10} H_j - \sum_{j=1}^{10} L_j]$$

На рис. 4.9 и в таблице 4.2 приведены данные исследования рельефа поверхности пленок ГПЦ-1, полученных из растворов в ЭГ в магнитном поле и в его отсутствие.



(a)



(б)

**Рис. 4.9**

Микрофотографии рельефа поверхности пленок ГПЦ-1, полученные методом оптической интерферометрии (профилометрии). Н=0 (а) и Н=3.6 кЭ (б)

Таблица 4.2

Параметры рельефа поверхности пленок ГПЦ-1, полученных из растворов до и после обработки магнитным полем (МП), Н=3.6 кЭ.

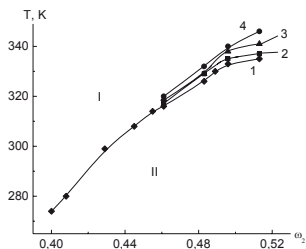
Параметры рельефа поверхности	$Ra$	$Rq$	$Rz$
размер до обработки в МП, нм	59.47	72.69	480.05
размер после обработки в МП, нм	71.99	86.99	629.76

$Ra$  – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности,  $Rq$  – среднее квадратическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности,  $Rz$  – высота неровностей профиля поверхности

Из рис. 4.9 и табл. 4.2 следует, что неоднородность рельефа поверхности пленки ГПЦ-1 после обработки магнитным полем больше, чем до обработки. При этом на поверхности пленки, полученной в магнитном поле, наблюдается ориентация полос одной высоты.

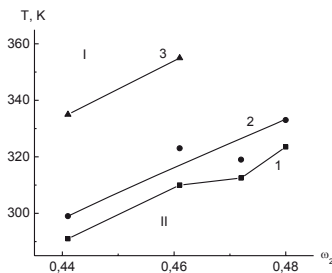
Таким образом, магнитное поле вызывает протекание ориентационных процессов в растворах, при этом возникающая в растворах доменная структура фиксируется при испарении растворителя и проявляется в ориентации полос рельефа пленок.

Пограничные кривые систем эфиры целлюлозы – растворители в магнитном поле представлены на рис. 4.10 – 4.14 (I – область изотропных растворов, II – область анизотропных растворов).



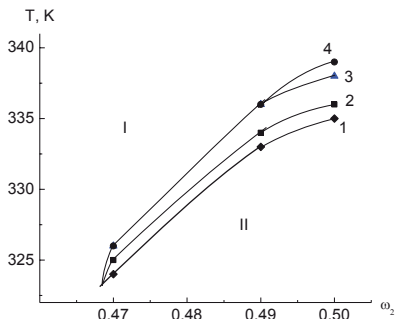
**Рис. 4.10**

Пограничные кривые системы ГПЦ-3 – ДМАА.  $H=0$  (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4)



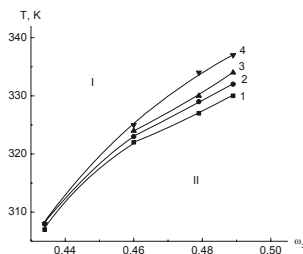
**Рис. 4.11**

Пограничные кривые системы ГПЦ 1- этанол.  $H=0$  (1), 3 (2) и 5 кЭ (3)



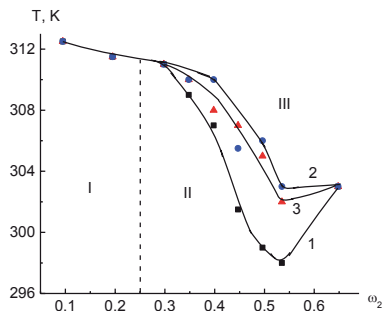
**Рис. 4.12**

Пограничные кривые системы ЦЭЦ – ДМФА.  $H=0$  (1), 3 (2), 5 (3) и 9 кЭ (4)



**Рис. 4.13**

Пограничные кривые системы ЦЭЦ – ДМАА.  $H=0$  (1), 3 (2), 5 (3), 9 кЭ (4)



**Рис. 4.14**

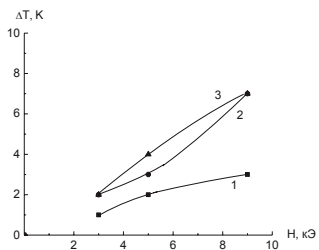
Пограничные кривые системы ГПЦ-1 – вода.  $H = 0$  (1), 5 (2) и 9 (3) кЭ

Из приведённых 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 напряжённости магнитного поля и от концентрации полимера, что детально рассмотрено ниже.

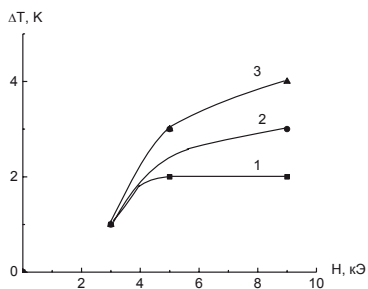
#### 4.3. Влияние напряжённости магнитного поля на фазовые переходы

На рис. 4.15 - 4.20 приведены графики зависимости  $\Delta T$  от величины напряжённости магнитного поля ( $H$ ) для различных систем эфиры целлюлозы – растворители, где  $\Delta T$  – разность между температурой фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствие.



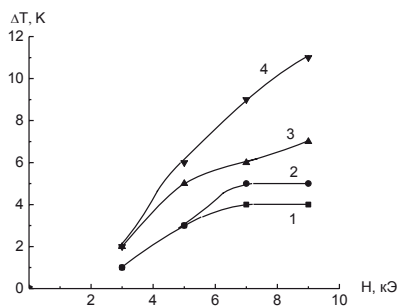
**Рис. 4.15**

Зависимость  $\Delta T$  от  $H$  для системы ЦЭЦ – ДМАА:  $\omega_2 = 0.46$  (1), 0.48 (2) и 0.49 (3)



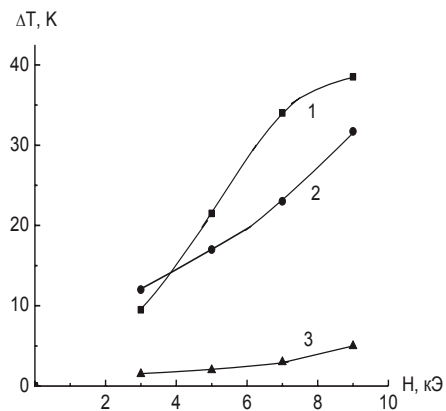
**Рис. 4.16**

Зависимость  $\Delta T$  от  $H$  для системы ЦЭЦ – ДМФА:  $\omega_2 = 0.47$  (1), 0.49 (2) и 0.50 (3)



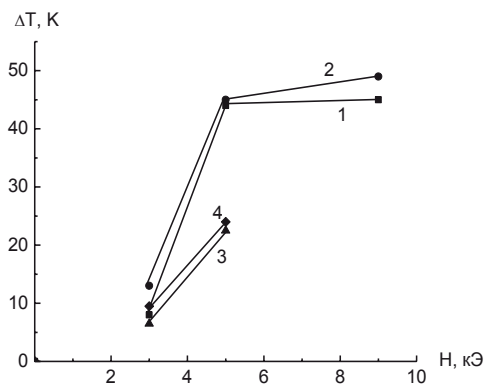
**Рис. 4.17**

Зависимость  $\Delta T$  –  $H$  системы ГПЦ-3 – ДМАА:  $\omega_2 = 0.46$  (1), 0.48 (2), 0.50 (3) и 0.51 (4)



**Рис. 4.18**

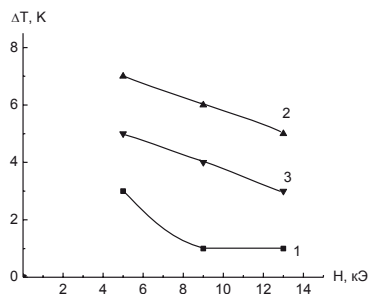
Зависимость  $\Delta T$  от  $H$  для системы ГПЦ-1 – ДМАА:  $\omega_2 = 0.49$  (1),  $0.52$  (2) и  $0.55$  (3)



**Рис. 4.19**

Зависимость  $\Delta T$  от  $H$  системы ГПЦ-1 – этанол:  $\omega_2 = 0.44$  (1),  $0.46$  (2),  $0.47$  (3) и  $0.48$  (4)





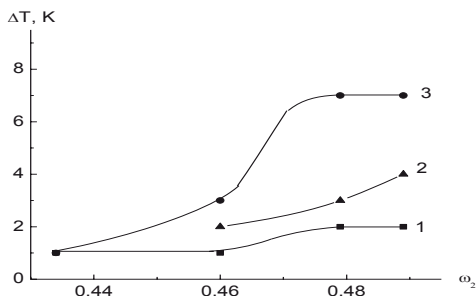
**Рис. 4.20**

Зависимость  $\Delta T$  от  $H$  для системы ГПЦ 1 – вода:  $\omega_2=0.40$  (1), 0.50 (2) и 0.54 (3)

Для всех приведённых 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  $\Delta T$ . Вероятно, это обусловлено спецификой растворителя и другим типом фазового перехода при нагревании.

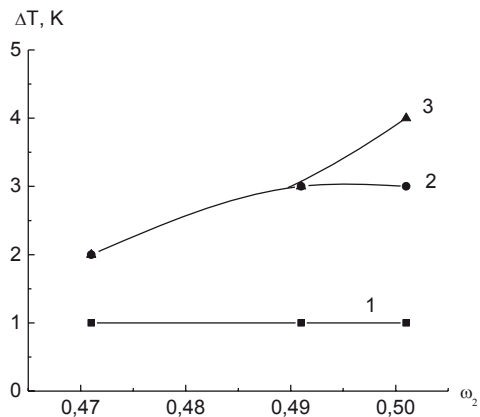
#### 4.4. Влияние концентрации полимера на фазовые переходы

На рис. 4.21 – 4.26 приведены зависимости  $\Delta T$  от концентрации полимера  $\omega_2$  для различных систем.



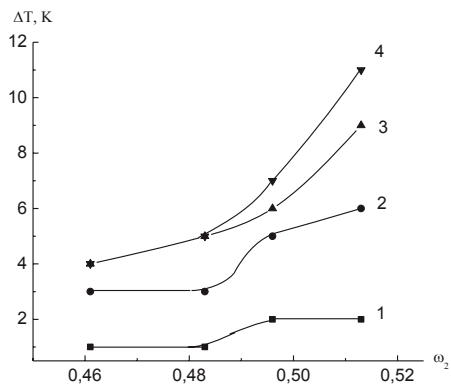
**Рис. 4.21**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ЦЭЦ – ДМАА.  $H=3$  (1), 5 (2) и 9 кЭ (3)



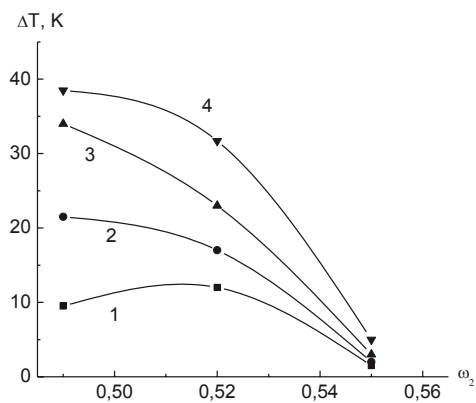
**Рис. 4.22**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ЦЭЦ – ДМФА.  $N=3$  (1), 5 (2) и 9 кЭ (3)



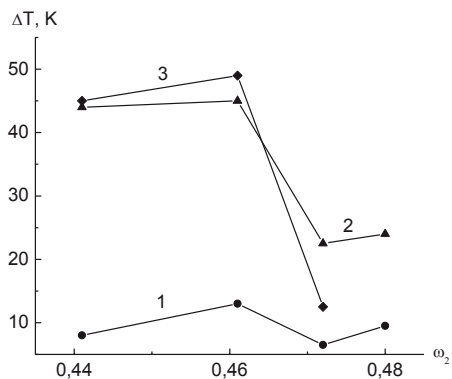
**Рис. 4.23**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ГПЦ-3 – ДМАА.  $N=3$  (1), 5 (2), 7 (3) и 9 кЭ (4)



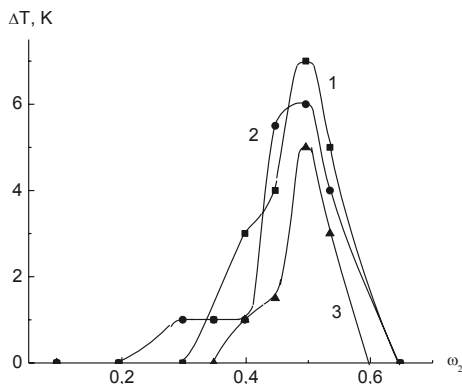
**Рис. 4.24**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ГПЦ-1 – ДМАА.  $N=3$  (1), 5 (2), 7 (3) и 9 кЭ (4)



**Рис. 4.25**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ГПЦ-1 – этанол.  $N=3$  (1), 5 (2) и 9 кЭ (3)



**Рис. 4.26**

Зависимость  $\Delta T$  от концентрации для системы ГПЦ-1 – вода.  $N=5$  (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  $\Delta T$  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  $\Delta T$  существенно больше. Это свидетельствует о большей ориентации в магнитном поле молекул меньших размеров, что согласуется с литературными данными [4, 5].

#### 4.5. Энергия магнитного поля, запасаемая растворами,

В растворах производных целлюлозы образуются жидкие кристаллы холестерического типа [1]. Под действием магнитного поля происходит переход холестерического жидкого кристалла в вынужденно нематический [1]. При этом переход имеет пороговый характер с критической напряжённостью магнитного поля  $H_{\text{крит}} \sim 10^3$  Э. Для расчёта энергии  $E$ , запасаемой единицей объёма раствора в магнитном поле, были определены

величины магнитной восприимчивости  $\chi$  ряда систем. Результаты приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3.

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 – $\text{CH}_3\text{COOH}$ ( $\omega_2 = 0.3$ )	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  $\chi$  отрицательны. Следовательно, изученные системы проявляют диамагнитные свойства, что согласуется с их химическим строением [18, 19]. Величину  $E$  рассчитывали по уравнению:  $E = -\chi H^2$ , где  $H$  – напряжённость магнитного поля.

Было обнаружено, что зависимости  $\Delta T$  от  $\ln E$  для систем: ГПЦ-1 – ДМАА, ГПЦ-3 – ДМАА, ЦЭЦ – ДМАА, ПБГ – ДМФА описываются прямыми линиями (рис. 4.27, 4.28).

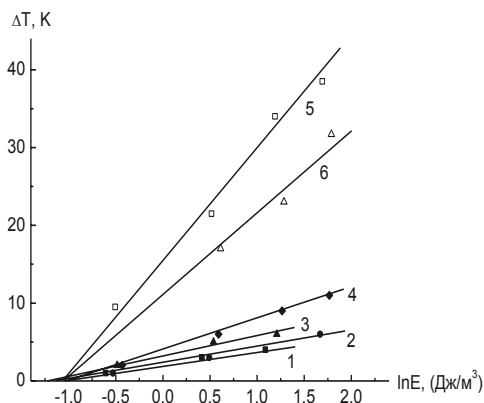
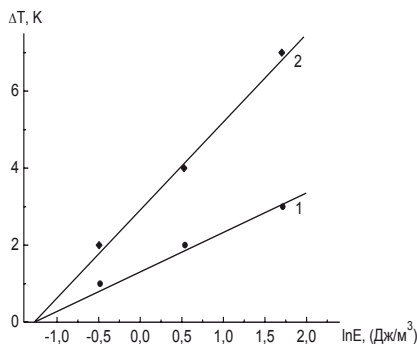


Рис. 4.27

Зависимость  $\Delta T$  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)



**Рис. 4.28**

Зависимость  $\Delta T$  от  $\ln E$  для системы ЦЭЦ – ДМАА:  $\omega_2 = 0.46$  (1) и  $0.49$  (2)

Аналогичная зависимость обнаружена для системы ПБГ – ДМФА.

Из рис. 4.27 отчётливо следует, что чем меньше размер молекул ГПЦ, тем сильнее они ориентируются в магнитном поле, и  $\Delta T$  больше. Из рис. 14.2 и 4.28 следует также, что прямые зависимости  $\Delta T$  от  $\ln E$  пересекают ось абсцисс практически в одной точке, т.е. изменение температуры образования ЖК фазы в растворах начинается с некоторого значения энергии  $E_0$ . Следовательно, влияние магнитного поля на фазовые ЖК переходы в растворах эфиров целлюлозы имеет пороговый характер, т.е. проявляется при напряженности магнитного поля выше критического значения  $H_{\text{крит}}$ .

Рассчитанные значения  $H_{\text{крит}}$ , приведённые в табл. 4.4, согласуются с литературными данными [1] о величине  $H_{\text{крит}}$  магнитного поля, необходимой для изменения типа жидкого кристалла с холестерического на нематический.

Таблица 4.4

Результаты определения  $E_0$  и  $H_{\text{крит}}$  для систем ГПЦ – ДМАА, ЦЭЦ – ДМАА и ПБГ – ДМФА.

Система	$E_0$ , Дж/м³	$H_{\text{крит}}$ , 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 следующее уравнения:

$$\Delta T = \alpha \ln \left( \frac{E}{E_0} \right)$$

$$T_{\phi}(H > H_{\text{крит}}) = T_{\phi(H=0)} + \beta \ln \left( \frac{H}{H_{\text{крит}}} \right)$$

где  $T_{\phi}(H > H_{\text{крит}})$  – температура фазового ЖК перехода в магнитном поле с напряжённостью больше критической,  $T_{\phi(H=0)}$  – 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.

## 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 многом 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 смешения. 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



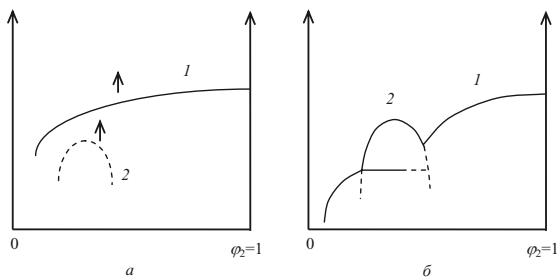
отрицательных давлениях являются продолжением ветвей кривой помутнения, определенных при положительном давлении.

Механическое воздействие проявляется при эксплуатации и переработке полимерных систем. Так, направленное механическое воздействие является основным способом ориентирования полимеров с целью улучшения их механическим 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  $\alpha$  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, чем сорок 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.



Кривая ликвидуса (1) и бинодаль (2) системы аморфный компонент (I) – кристаллический компонент (II) в статических условиях (а) 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  $\Delta T$  ( $\Delta T$  – 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  $\Delta T$  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  $\Delta T$  ( $\Delta T$  – 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  $\Delta T$  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  $\Delta T$  больше. Для систем с аморфным и кристаллическим разделением фаз наблюдается противоположная зависимость, а именно: чем меньше размер макромолекул, тем меньше величина  $\Delta T$ , что свидетельствует о меньшей степени ориентации.

Величина  $\Delta T$  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  $\Delta T$ . 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.

Все эти разнообразные явления и процессы могут быть достаточно полно описаны только термодинамическими методами. Термодинамика не только полезное орудие, поскольку она незаменима при решении огромного числа вопросов. Термодинамика – и великое украшение. Всякий, кто серьезно изучал термодинамику, навсегда подвластен ее очарованию (цит. по [7]).

## Список литературы

### Предисловие

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
2. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
4. Кленин В.И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1995.
5. Квей Т., Уэнг Т. Разделение на фазы в смесях полимеров. В. Кн. Полимерные смеси. Под ред. Д. Пола, С. Ньюмена М.: Мир, 1981.
6. Olabisi O., Robeson L., Shaw M. Polymer – polymer miscibility. Academic press/ New York, London, Toronto, Sydney, San Francisco, 1979.
7. де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
8. Папков С.П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981.
9. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. М.: Мир, 1989. Т.2. С
10. Кобеко П.П. Аморфные вещества. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1952.
11. Френкель С.Я. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1974.
12. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
13. Евсеев А.К., Панов Ю.Н., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. С. 1638.
14. Гроссберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989.
15. Браут Р. Фазовые переходы. М.: Мир, 1967.
16. Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968.
17. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. М.: Мир, 1973.
18. Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. Введение в теорию диссипативных структур. М: Мир, 1979.
19. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974.
20. Семенченко В.К. Избранные главы теоретической физики. М.: Просвещение, 1966.
21. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1990.
22. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М.: Химия, 1971.
23. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
24. Нестеров А.Е., Липатов Ю.С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Киев: Наук. думка, 1987.
25. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
26. Вишников С.А. Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1991.
27. Вишников С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург. Изд-во Урал. ун-та, 2001.
28. Вишников С.А. Фазовые превращения и структура жидкокристаллических наносистем в магнитном и механическом полях. Екатеринбург. Изд-во Урал. ун-та, 2011.
29. Frenkel S. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. P.117.
30. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я Малкина, С.П Папкова. М.: Химия, 1980.
31. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
32. Кулезнев В.Н. Смесы полимеров. М.: Химия, 1980.

33. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. С. 362.
34. Вишков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 261.
35. Вишков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. С. 1051.
36. Русинова Е.В., Вишков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1602.
37. Вишков С.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П. Термодинамика полимерных систем. Екатеринбург: Изд-во АМБ, 2011.
38. Вишков С.А. Фазовые и структурные переходы жидкокристаллических наносистем. Санкт-Петербург: Изд-во Лань, 2012.

## ЧАСТЬ 1

### Глава 1.

1. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.; Л.: Гостехиздат, 1950.
2. Andrews 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. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
29. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. М.: Металлургия, 1966.
30. Merica 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. А. 1977. Т. 19. С. 2604.
45. Тюкова И.С., Тагер А.А., Андреева В.М. // Высокомоек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 120.
46. Андреева В.М., Анисеева А.А., Вишиков С.А., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. С. 789.
47. Вишиков С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. С. 603.
48. Вишиков С.А., Тагер А.А., Гайфулина Н.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. С. 25.
49. Saeki S., Kuwahara N., Nakata M., Kaneko M. // Polymer. 1976. V. 17. P. 685.
50. Вишиков С.А., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2516.
51. Richards R.B. // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. P. 10.
52. Тагер А.А., Вишиков С.А., Андреева В.М., Тарасова Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. 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. Ithaka: Cornell Univ. Press, 1953.
66. Stockmayer 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. А. 1969. Т. 11. С. 364.
69. Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. 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. Иден 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. Stepánek P., Konak G. // *Collect. Czech. Comm.* 1985. V. 50. P. 2579.
88. Вишневков 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. Панков С.П., Иовлева М.М., Милькова Л.П. и др. // *Высокомолек. соед. Б.* 1973. Т. 15. С. 357.
92. Баранов В.Г., Волков Т.И., Френкель С.Я. // *Высокомолек. соед.* 1965. Т. 7. С. 1565.
93. Панков С.П., Куличихин В.Г. *Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.*
94. *Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.*
95. Вишневков С.А., Русинова Е.В., Лемм О.С. // *Высокомолек. соед. А.* 1993. Т. 35. С. 159.
96. Вишневков С.А., Русинова Е.В. // *Высокомолек. соед. Б.* 1993. Т. 35. С. 1353.
97. Flory P.J., Mandelkern L., Holl H. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. V. 73. P. 2532.
98. Вишневков С.А. Е., Русинова Е.В. // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. С. 1746.
99. Charlet G., Delmas G. // *Polymer*. 1981. V. 22. N 9. P. 1181.
100. Charlet G., Ducasse R., Delmas G. // *Polymer*. 1981. V. 22. N 9. P. 1190.
101. Bataille P. // *J. Chem. Engineering Data*. 1974. V. 19. N 3. P. 224.
102. Cowie J.M.G., McEwen I.J. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1976. V. 72. N 2. P. 526.
103. Patterson D., Delmas G., Somsynsky T. // *Polymer*. 1967. V. 8. N 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. N 8. P. 1206.
106. Андреева В.М., Аникеева А.А., Вишневков 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. N 9. P. 555.
109. Gechele G.B., Crescentini L. // *J. Polym. Sci. A.* 1965. V. 3. N 10. P. 3599.
110. Zlopis J., Albert A., Usobiaga P. // *Europ. Polymer J.* 1967. V. 3. N 2. P. 259.
111. Fox T.G. Jr., Flory P.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1951. V. 73. N 5. P. 1915.
112. Kuwahara N. // *J. Polymer Sci. A.* 1963. V. 1. N 7. P. 2395.
113. Хасбиуллин Р.Р. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2003.
114. Вишневков 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. Bd. 92. P. 1.
121. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1993.
122. Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М., Гумарова Т.Я., Чернокутова Л.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. С. 1661.
123. Андреева В.М., Тагер А.А., Аникеева А.А., Кузьмина Т.А. // Высокомолек. соед. Б. 1969. Т. 11. С. 555.
124. Тагер А.А., Аникеева А.А., Адамова Л.В., Андреева В.М., Кузьмина Т.А., Цилипоткина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. С. 569.
125. Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М., Вишников С.А. // Высокомолек. соед. 1972. Т. 14. С. 231.
126. Тагер А.А., Вишников С.А., Андреева В.М., Секачева Т.В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. С. 9.
127. Андреева В.М., Аникеева А.А., Тагер А.А., Косарева Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. С. 277.
128. Тагер А.А., Лирова Б.И., Смолянский А.Л., Пломадил Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. С. 61.
129. Андреева В.М., Тагер А.А., Фоминых И.С. // Труды по химии и хим. Технологии. 1975. Выпуск 4. С. 105.
130. Андреева В.М., Тагер А.А., Фоминых И.С., Замараева О.Л. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. С. 286.
131. Вишников С.А., Тагер А.А., Гайфуллина Н.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. С. 25.
132. Тагер А.А., Андреева В.М., Вишников С.А., Терентьева В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. С. 205.
133. Александрова Т.А., Вассерман А.М., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. С. 137.
134. Тагер А.А., Иканина Т.В. // Высокомолек. соед. Б. Т. 19. С. 192.
135. Тагер А.А., Andreeva V.M., Vshivkov S.A., Tjukova I.S. // J. Polymer Sci.: Polymer Symp. 1977. V. 61. P. 283.
136. Вишников С.А., Тагер А.А., Ланцева Н.В., Логинова Е. // Сб. Процессы студнеобразования в полимерных системах. 1977. Саратов. Изд-во Саратовского ун-та. С. 3.
137. Вишников С.А., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. С. 110.
138. Вишников С.А., Комолова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. С. 2780.
139. Тагер А.А., Вишников С.А., Поляк О.Э. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. С. 661.
140. Тагер А.А., Адамова Л.В., Вишников С.А., Иканина Т.В., Извозчикова В.А., Суворова А.И., Разинская И.Н., Штаркман Б.П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 24. С. 731.

141. Тагер А.А., Суворова А.И., Иканина Т.В., Литвинова Т.В., Ходош Т.С., Монстакова И.М., Максимов Г.В., Куценко А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. С. 323.
142. Вишков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2601.
143. Вишков С.А., Исакова И.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2488.
144. Суворова А.И., Андреева В.М., Иканина Т.В., Зырянова Л.К., Соркина И.И., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. С. 910.
145. Суворова А.И., Мелентьев Ю.И., Белова Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. С. 287.
146. Тагер А.А., Бессонов Ю.С., Иканина Т.В., Родионова Т.А., Суворова А.И., Эльбойм С.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. С. 1444.
147. Тагер А.А., Иканина Т.В., Суворова А.И., Ключко О.М. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. С. 525.
148. Иканина Т.В., Суворова А.И., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 817.
149. Тагер А.А., Сафронов А.П., Березюк Е.А., Галаев И.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. С. 572.
150. Вишков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 600.
151. Сафронов А.П., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 2198.
152. Вишков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 2523.
153. Тагер А.А., Сафронов А.П., Шарина С.В., Галаев И.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. С. 529.
154. Вишков С.А., Раков К.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. С. 618.
155. Вишков С.А., Лубягин М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. С. 1182.
156. Суворова А.И., Девальд И.О., Мерликина В.П. // Пласт. Массы. 1988. № 11. С. 50.
157. Вишков С.А., Русинова Е.В., Дубчак В.Н., Зарубин Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 844.
158. Вишков С.А., Русинова Е.В., Зарубин Г.Б., Дубчак В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 868.
159. Сафронов А.П., Тагер А.А., Королева Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. С. 900.
160. Вишков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. С. 98.
161. Тагер А.А., Ключин Е.С., Адамова Л.В., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. С. 1357.
162. Тагер А.А., Safronov A.P., Sharina S.V., Galaev I.Yu. // Coll. Polym. Sci. 1993. V. 271. P. 868.
163. Андреева В.М., Тагер А.А., Коридзе Н.В., Проворный В.И., Скорнякова И.Н. // Термодинамика и кинетика фазовых переходов. Екатеринбург. 1992. С. 150.
164. Кижняев В.Н., Горковенко О.П., Сафронов А.П., Адамова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 527.
165. Вишков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1043.
166. Вишков С.А., Русинова Е.В., Гурьев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. С. 504.
167. Вишков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. Т. 2004. Т. 46. С. 912.
168. Вишков С.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2601.
169. Тагер А.А., Аникеева А.А., Андреева В.М., Вишков С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. С. 231.
170. Александрова Т.А., Вассерман А.М., Коварский А.Л., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. С. 326.

171. Тагер А.А., Лирова Б.И., Нохрина Н.Н., Лютикова Е.А., Фролова В.П., Сармаджиева В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. С. 1803.
172. Вишников С.А., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2516.
173. Суворова А.И., Мелентьев Ю.И., Белова Л.П. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. С. 287.
174. Тагер А.А., Малько Е.И., Думпис Ю.Я., Федорова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 2363.
175. Андреева В.М., Цилипоткина М.В., Тагер А.А., Сафронова В.А., Шильникова Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2147.
176. Суворова А.И., Быкова В.Г., Андреева В.М., Медведев В.А., Серков А.Т. // Химич. волокна. 1991. Т. 3. С. 17.
177. Вишников С.А., Пастухова Л.А., Титов Р.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. С. 1408.
178. Вишников С.А., Балашова М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. С. 689.
179. Тагер А.А., Шильникова Н.И., Сопин В.Ф., Марченко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. С. 699.
180. Вишников С.А., Русинова Е.В., Балашова М.А. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. С. 847.
181. Лопырев В.А., Шаглаева Н.С., Тагер А.А., Коган Б.Р., Гельман А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. С. 503.
182. Вишников С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Гурьев А.А., Севенард Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. С. 2185.
183. Розовина Л.З., Чалых А.Е., Адамова Л.В., Алиев А.Д., Нехаенко Е.А., Валецкий П.М., Слонимский Г.Л., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. С. 428.
184. Андреева В.М., Будницкий Г.А., Тагер А.А., Шильникова Н.И., Бакунов В.А., Майборода Л.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. С. 606.
185. Суворова А.И., Сафронов А.П., Мухина Е.Ю., Пошехонова А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. С. 92.
186. Вишников С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В., Гурьев А.А., Севенард Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. С. 2185.
187. Русинова Е.А. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. С. 455.
188. Андреева В.М., Аникеева А.А., Лирова Б.И., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. С. 1770.
189. Тагер А.А., Вишников С.А., Приданникова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. С. 566.
190. Андреева В.М., Тагер А.А., Коневец В.И., Глухих О.В., Выгодский Я.С., Виноградова С.В., Коршаков В.В. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. С. 2229.
191. Вишников С.А., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2516.
192. Иканина Т.В., Суворова А.И., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 24. С. 1888.
193. Вишников С.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. С. 1104.
194. Суворова А.И., Андреева В.М., Иканина Т.В., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. С. 497.
195. Суворова А.И., Юрьева Л.Д., Егорова Л.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. С. 247.
196. Андреева В.М., Коневец В.И., Тагер А.А., Выгодский Я.С., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. С. 1285.
197. Андреева В.М., Будницкий Г.А., Тагер А.А., Шильникова Н.И., Бакунов В.А., Майборода Л.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. С. 606.

198. Вишников С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 600.
199. Suvorova A.I., Nannanova E.G. // Macromol. Chem. 1990. V. 191. P. 993.
200. Иканина Т.В., Суворова А.И., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. С. 1888.
201. Сафронов А.П., Бурдин А.Б., Суворова А.И., Кузнецова Л.Л., Раков К.В. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. С. 1756.
202. Андреева В.М., Тагер А.А., Коридзе Н.В., Проворный В.И., Скорнякова И.Н. // Термодинамика и кинетика фазовых переходов. Екатеринбург. 1992. С. 150.
203. Сафронов А.П., Ковалев А.А. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 1008.
204. Вишников С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. С. 1419.
205. Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. С. 455.

## Глава 2

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.:Мир,1984. Т.3.
2. Yeh G.S.Y., Hong K.Z. // Polym. Eng. Sci. 1979. V. 19. P. 395.
3. Yeh G.S.Y., Hong K.Z., Krueger D.L. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V.19. P. 298.
4. Yeh G.S.Y. // Rubber Chem. Technology. 1980. V. 50. P. 863.
5. Gough J. // Proc.Lit.Phil.Soc. Manchester. 1805. V. 1. P. 288.
6. Katz J.R. // Trans.Faraday Soc. 1936. V. 32. P. 77.
7. Flory P.J. // J.Chem.Phys. 1947. V. 15. P. 397.
8. Krigbaum W.R., Roe R.J. // J.Polym.Sci. 1964. V. 46. P. 4391.
9. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. // Докл.АН СССР. 1968. Т. 179. С. 1366.
10. Haas T.W., Maxwell B. // Polym.Eng.Sci. 1969. V. 9. P. 255.
11. Southern J.H., Porter R.S. // J.Appl.Polym.Sci. 1970. V. 14. P. 2305.
12. Fritzsche A.K., Price F.P. // Polym.Eng. and Sci. 1974. V. 14. P. 401.
13. Баранов В.Г. // Хим.волокна. 1977. Т. 3. С. 14.
14. Hoffman J.D. // Polymer. 1979. V. 20. P. 1071.
15. Lindenmeyer P.H. // Amer.Chem.Soc.Polym.Prepr. 1978. V. 19. P. 301.
16. Ориентационные явления в растворах и расплавах полимеров / Под ред. А.Я Малкина, С.П Папкова. М.: Химия, 1980.
17. Русинова Е.В., Вишников С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л.// Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1611.
18. Вишников С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек.соед. А. 1999. Т. 41. С. 662.
19. Русинова Е.В., Вишников С.А.// Высокомолек.соед. А. 1997. Т. 39. С. 1602.
20. Stein R.S.// Polym.Eng. and Sci. 1976. V. 16. P. 152.
21. Parpart M.K., Misra A., Stein R.S. // Amer. Chem. Soc., Polym.Prepr. 1978. V. 19. P. 324.
22. Misra A., Stein R.S. // J.Polym.Sci. Part B. Polym. Phys. 1979. V. 17. P. 235.
23. Waller G., Lawrence S. // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1978. V. 14. P. 311.
24. McHugh A.J. In Integration of Fundamental Polymer Science Technology -2. Proceedings of Int. Meet. 1988. P. 371
25. Takahashi T., Jamamoto H., Juone K. // J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 115.
26. Williamson R.B., Busse W.R. // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 4187.
27. Takanashi O., Katsufumi T., Kiyohito K. // Repts. Progr. Polym. Phys. Jap. 1990. P. 145.
28. Desper C.P., Southern J.H. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 4284.
29. Pennings A.J. // J. Phys. Chem. Solids. 1967. V. 28. P. 389.

30. Keller A., Blundell D. // J. Polym. Sci. 1966. V. 4 B. P. 481.
31. McHugh A.J., Vangha P. // Polym. Eng. Sci. 1978. V. 43. P. 443.
32. Kawai T., Maeda H., Katsio E. // Koll. Z. Z. Polym. 1969. V. 229. P. 168.
33. Macley M.R., Keller A. // Phil. Trans. Roy. Soc. Phys. Sci. Eng. L. 1975. V. 278. P. 29.
34. Theil M.H. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1975. V. 13. P. 1097.
35. Sherwood C.H., Stein R.S., Price F.P. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1978. V. 63. P. 77.
36. Pennings A.J., Pijpers M.F.J. // Macromolecules. 1970. V. 3. P. 261.
37. Pennings A.J., Van der Mark J.M.A., Booij H.C. // Kolloid. Z. Z. Polym. 1970. V. 236. P. 99.
38. Matsuzawa S., Yamaura K., Yanagisawa H. // Kolloid. Z. Z. Polym. 1972. V. 250. P. 20.
39. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Борисенкова Е.К. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 1366.
40. Jabarin S.A. // Polym. Eng. Sci. 1992. V. 32. P. 1341.
41. McHugh A.J., Guy R.K. // Colloid. Polym. Sci. 1993. V. 271 P. 629.
42. Kobayashi K., Nagasawa T. // J. Macromol. Sci. Phys. 1970. V. 6. P. 331
43. Fritzsche A.K., Price F.P., Ulrich R.D. // Polym. Eng. Sci. 1976. V. 16. P. 182.
44. Pogodina N.V., Lavrenko V.P., Srinivas S., Winter H.H. // Polymer. 2001. V. 42. P. 9031.
45. Koscher E., Fulchiron R. // Polymer. 2002. V. 43. N. 25. P. 6931.
46. Somani R.H., Yang L., Hsiao B.S., Truitwala H. // J. Macromol. Sci. Part B. Physics. 2003. V. 42. P. 515.
47. Watanabe K., Suzuki T., Masubushi Y., Tanigushi T., Takimoto J., Koyama K. // Polymer. 2003. V. 44. P. 5843.
48. Coulon G., Castelein G., Sell C.G. // Polymer. 1999. V. 40. P. 95.
49. Wu Ch.-M., Chen M., Karger – Kocsis J. // Polymer. 1999. V. 40. P. 4195.
50. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. С. 1692.
51. Yamasaki Sh., Hikosaka M., Toda A., Wataoka I., Yamada K., Tagashira K. // J. Macromol. Sci. Part – B. Physics. 2003. V. 42. P. 499.
52. Zhang X.M., Elkoun S., Aiji A., Huneault M.A. // Polymer. 2004. V. 45. P. 217.
53. Yoon W.J., Myung H.S., Kim B.C., Im S.S. // Polymer. 2000. V. 41. P. 4933.
54. Schoukens G. // Polymer. 1999. V. 40. P. 5637.
55. 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.
56. Watanabe K., Takahashi T., Takimoto J.-I., Koyama K. // J. Macromol. Sci. Part B. Physics. 2003. V. 42. P. 1111.
57. Abuzaina F.M., Fitz B.D., Andjelic S., Jamiolkowski D.D. // Polymer. 2002. V. 43. P. 4699.
58. Madbouly S.A., Ougizawa T. // J. Macromol. Sci. Part B. Physics. 2003. V. 42. P. 269.
59. Lellinger D., Floudas G., Alig I. // Polymer. 2003. V. 44. P. 5759.
60. Вишников С.А., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 1397.
61. Вишников С.А., Балашова М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 30. С. 689.
62. Вишников С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург. Изд-во Уральского гос. ун-та, 2001.
63. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. С. 362 .
64. Вишников С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 261.
65. Русинова Е.В., Вишников С.А., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 1015.

66. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. С. 701.
67. Малкин А.Я., Куличихин С.Г. // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 141.
68. Вишников С.А., Сафронов А.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С. 2516.
69. Вишников С.А. Дис.... д-ра. хим. наук/ МИТХТ. Москва, 1993.
70. Vrahopoulou-Gilbert E., McHugh A.J. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2656.
71. Вишников С.А., Балашова М.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. С. 689.
72. Вишников С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 662.
73. Русинова Е.В., Вишников С.А. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. С. 917.
74. Вишников С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. С. 1419.
75. Русинова Е.В. Физико-химические аспекты совместимости полимеров в деформируемых смесях и растворах. Автореферат диссертации .... д.х.н. Санкт-Петербург. ИВС РАН, 2007.
76. Русинова Е.В., Вишников С.А., Зарудко И.В., Надольский А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. С. 1611.
77. Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. С. 270.
78. Winsor P.A. // Trans. Faraday Soc. 1948. V. 44. P. 376.
79. Silberberg A, Kuhn W. // Nature. 1952. V. 170. P. 450.
80. Silberberg A, Kuhn W. // J. Polym Sci. 1954. V. 13. P. 21.
81. Burkhardt F., Majer H, Kuhn K / Helv. Chim. Acta. 1960. V. 43. P. 1192
82. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. С. 245.
83. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б., Крохина Л.С., Буканова Е.Ф. // Коллоид. журн. 1971. Т. 33. С. 539.
84. Сучков В.В., Попелло А.И. // Тез. докл. Всес. симп. по реол. Одесса, 1990. С. 193
85. Fujioka K. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 717.
86. Dean W. // Polymer. 1992. V. 33. P. 4635.
87. Kuhn W., Majer H., Burkhardt F. // Helv. Chim. Acta. 1960. V. 43. P. 1208
88. Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 4369.
89. Fujioka K., Takebe T., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 717.
90. Nakatani A.J., Kim H., Takahashi Y., Han C.C. // Polym. Commun. 1989. V. 30. P. 143.
91. Schultz-Grunow F. // Rheol. Acta. 1958. V. 1. P. 289.
92. Ver Strate G., Philippoff W. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1974. V. 12. P. 267.
93. Вишников С.А., Тагер А.А., Беньковский А.Д. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. С. 389.
94. Tjukreatatmandja H., Hoseman P., Springer J. // Coll. Polym. Sci. 1980. V. 258. P. 1015.
95. Wu X.Z. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2408.
96. Link A., Lisenis M., Protzl B., Springer J. // Macromol. Chem. Makromol. Symp. 1992. V. 61. P. 358.
97. Макогон Б.П., Бондаренко Т.А., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. С. 820.
98. Малкин А.Я., Куличихин С.Г., Шамбилова Г.К. // Там же. Б. 1991. Т. 33. С. 228.
99. Barham P.J., Keller A. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 303.
100. Шамбилова Г.К. Дис.... канд. хим. наук/ МИТХТ. Москва, 1992
101. Вишников С.А., Русинова Е.В., Дубчак В.Н., Зарубин Г.Б. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 844.
102. Вишников С.А., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. С. 110.
103. Cuniberty C., Bianchi U. // Polymer. 1974. V. 15. P. 346.
104. Wolf B.A. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 615.

105. *Wolf B.A.* // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 323.
106. *Kramer-Lucas H., Schenck H., Wolf B.A.* // Makromol. Chem. 1988. V. 189. P. 1613.
107. *Schmidt J.R., Wolf B.A.* // Colloid. Polym. Sci. 1979. V. 257. P. 1188.
108. *Wolf B.A., Jend R.* // Macromolecules. 1979. V. 12. P. 732.
109. *Wolf B.A., Kramer-Lucas H.* // J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed. 1980. V. 18. P. 789.
110. *Wolf B.A., Horst R.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1991. V. 32. P. 511.
111. *Вишков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. С. 98.
112. *Vshivkov S.A., Rusinova E.V.* // Proceedings of the 3 Int. Symp. Supercritical Fluids. Strasbourg, 1994. V. 3. P. 353.
113. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
114. *Barham P.J., Keller A.* // Colloid. Polym. Sci. 1989. V. 267. P. 494.
115. *Peterlin A., Quan C., Turner D.T.* // J. Polym. Sci. 1965. V. 3. P. 521.
116. *Peterlin A., Turner D.T.* // J. Polym. Sci. 1965. V. 3. P. 517.
117. *Batzer H.* // Makromol. Chem. 1954. V. 12. P. 145.
118. *Lodge A.S.* // Polymer. 1961. V. 2. P. 195.
119. *Peter S., Noetzel W.* // Kolloid. Z. 1962. V. 183. P. 97.
120. *Magla J.J., Larson R.G.* // J. Non Newtonian Fluid Mech. 1988. V. 30. P. 1.
121. *Peterlin A., Turner D.T., Philippoff W.* // Kolloid. Z. 1965. V. 204. P. 21.
122. *Cohen Y., Metzner A.B.* // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1425.
123. *Ohnishi T.* // J. Polym. Sci. 1962. V. 62. P. 542.
124. *Matsuo T., Pavan A., Peterlin A., Turner D.T.* // J. Colloid. Interface Sci. 1967. V. 24. P. 241.
125. *Русинова Е.В.* Дисс.....канд. хим. наук. ИВС РАН. СПб., 1993.
126. *Вишков С.А., Балашова М.И.* // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30 С. 689.
127. *Вишков С.А., Пастухова Л.А., Титов Р.В.* // Там же. А. 1989. Т. 31. С. 1408.
128. *Ono K., Murakami K.* // J. Polym. Sci.:Polym. Lett. Ed. 1977. V. 15. P. 507.
129. *Вундерлих Б.* Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.
130. *Тараканова Е.Е., Рябов А.В., Емельянов Д.Н.* // Коллоид. журн. 1969. Т. 31. С. 786.
131. *Chakrabarti S., Guillot D., Rondelez F.* // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1986. V. 27. P. 247.
132. *Удра С.А., Мащенко В.И., Казарин Л.А., Герасимов В.И.* // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. С. 2125.
133. *Frenkel S.* // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. P. 117.
134. *Вишков С.А., Куличихин С.Г., Русинова Е.В.* // Успехи химии. 1998. Т. 67. С. 266.
135. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. С. 362.
136. *Вишков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 1397.
137. *Вишков С.А., Русинова Е.В., Сафронов А.П., Зарудко И.В., Надольский А.Л.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С. 1397.
138. *Русинова Е.В., Вишков С.А., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. С. 1015.
139. *Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 3. С. 455.
140. *Вишков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В.* // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. С. 1419.
141. *Малкин А.Я., Куличихин С.Г.* // Коллоид. журн. 1979. Т. 41. С. 141.
142. *Вишков С.А., Русинова Е.В.* // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. С.1048.



143. *Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А.* Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
144. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.: Химия, 1971.
145. *Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М.* Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус - К, 1998.
146. *Вишиков С.А.* Методы исследования фазового равновесия растворов полимеров. Свердловск: Изд-во Урал. ун-та, 1991.
147. *Nakata M., Higashida S., Kuwahara N., Saeki S., Kaneko M.* // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 64. № 8. P. 1022.

### Глава 3

1. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
2. *Мельникова О.Л., Кулезнев В.Н., Аулов В.А., Клыкова В.Д.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1976. Т. 18. С. 903.
3. *Кириллова Т.М., Тагер А.А., Френкель Р.Ш.* // *Высокомолек. соед. А.* 1984. Т. 26. С. 1584.
4. *Адамова Л.В., Кириллова Т.Ю., Тагер А.А. и др.* // *Высокомолек. соед. А.* 1996. Т. 38. С. 1362.
5. *Марей А.И., Сидорович Е.А.* // *Механика полимеров.* 1965. № 5. С. 85.
6. *Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б.* // *Коллоид. ж.* 1969. Т. 31. С. 245.
7. *Fujioka K.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 717.
8. *Dean W.* // *Polymer.* 1992. V. 33. P. 4635.
9. *Takebe T., Sawaoka R., Hashimoto T.* // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 91. P. 4369.
10. *Takebe T., Hashimoto T.* // *Polym. Commun.* 1988. V. 29. P. 227.
11. *Nakatani A.J., Kim H., Takahashi G., Han C.C.* // *Polym. Commun.* 1989. V. 30. P. 143.
12. *Trask C.A., Roland C.M.* // *Polym. Commun.* 1988. V. 29. P. 332.
13. *Inone T., Ougizawa T.* // *J. Macromol. Sci. – Chem. A.* 1989. V. 26. P. 147.
14. *Ougizawa T., Inone T., Kammer H.W.* // *Macromolecules.* 1985. V. 18. P. 2089.
15. *Wolf B.A., Blaum G.* // *Ber. Bunsenges phys. Chem.* 1977. Bd. 81. S. 991.
16. *Koningsveld R., Kleintjens L.A.* // *Brit. Polym. J.* 1977. V. 9. P. 212.
17. *Wolf B.A., Blaum G.* // *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* 1977. N 61. P. 251.
18. *Onclin M.H., Kleintjens L.A., Koningsveld R.* // *Brit. Polym. J.* 1980. V. 12. P. 221.
19. *McIntyre D., Rounds N., Campos – Lopez E.* // *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.* 1969. V. 10. P. 531.
20. *Koningsveld R., Kleintjens L.A., Schoffeleers H.M.* // *Pure Appl. Chem.* 1974. V. 39. P.1.
21. *Bohm G.G.A., Lucas K.R., Mayer W.G.* // *Rubber Chem. Technol.* 1977. V. 50. P. 714.
22. *Allen G., Gee G., Nicholson J.P.* // *Polymer.* 1961. V. 2. P. 8.
23. *Андреева В.М., Тюкова И.С., Тагер А.А. и др.* // *Высокомолек. соед. Б.* 1985. Т. 27. С. 526.
24. *Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Берлин А.А., Межиковский С.М.* // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 238. С. 893.
25. *Кириллова Т.И.* Дисс.....к.х.н. Свердловск. 1983.
26. *Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Чалых А.Е. и др.* // *Высокомолек. соед. А.* 1979. Т. 21. С. 2111.
27. *Волков В.П., Рогинская Г.Ф., Чалых А.Е., Розенберг Б.А.* // *Успехи химии.* 1982. Т. 60. С. 1733.
28. *Wolf B.A., Schuch W.* // *Makromol. Chem.* 1981. V. 182. P. 1801.



29. Wolf B.A., Blaum G. // Makromol. Chem. 1979. V. 180. P. 2591.
30. Пестов С.С., Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. // Коллоид. ж. 1978. Т. 40. С. 705.
31. Чалых А.Е., Рубцов А.Е., Авгонов А. и др. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. С. 596.
32. Чалых А.Е., Авгонов А., Рубцов А.Е., Бессонова Н.И. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. С. 297.
33. Rameau A., Lingelser J.-P., Gallot Y. // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1982. V. 3. P. 413.
34. Roe R.J., Zin W.C. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1226.
35. Bates F.S., Dierker S.B., Wignall G.D. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 1938.
36. Inone T., Ougizawa T. // Macromol Sci. – Chem. A. 1989. V. 26. P. 147.
37. Powers P.O. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1974. V. 15. P. 528.
38. Rostami Sh., Walsh D. // Polym. Eng. Sci. 1987. V. 27. P. 315.
39. Tsai Fu-J., Torkelson M. // Macromolecules. 1988. V. 21. P. 1026.
40. Leffingwell J., Thies C., Gertzman H. // Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 1973. V. 14. P. 596.
41. Кулезнев В.Н., Чалых А.Е., Клыкова В.Д., Вершинин Л.В. // Коллоид. ж. 1985. Т. 47. С. 30.
42. Вишников С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. С. 1345.
43. Вишников С.А., Адамова Л.В., Русинова Е.В. и др. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. С. 2185.
44. Русинова Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 40.
45. Древаль В.Е., Емельянов С.В., Шершнев В.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. С. 1178.
46. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
47. Вишников С.А., Тюкова И.С., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. С. 1048.
48. Кулезнев В.Н., Чалых А.Е., Клыкова В.Д., Вершинин Л.В. // Коллоидный журн. 1985. Т. 47. С. 30.
49. Клыкова В.Д., Чалых А.Е., Вершинин Л.В., Кулезнев В.Н. и др. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 724.
50. Чалых А.Е., Авдеев Н.Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. С. 2647.
51. Чалых А.Е., Запорожская Е.А., Рубцов А.Е. и др. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 1218.
52. Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. С. 5.
53. Чалых А.Е., Герасимов В.К. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 63.
54. Hashimoto T., Izumitani T. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1985. V. 26. P. 66.
55. Hashimoto T., Izumitani T., Takenaka M. // Macromolecules. 1989. V. 22. P. 2293.
56. Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A. // Rev. Sci. Instrum. 1995. V. 66. P. 2914.
57. Wu R., Shaw M.T., Weiss R.A. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1991. V. 32. P. 513.
58. Matsuzaka K., Jinnai H., Koga T., Hashimoto T. // Macromolecules. 1997. V. 30. P. 1146.
59. Bristow G.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 2. P. 120.
60. Allen G., Gee G., Nicholson J. P. // Polymer. 1960. V. 1. P. 56.
61. Lloyd D.R. // Polym. Eng. Sci. 1985. V. 25. P. 934.
62. Paxton T.R. // J. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 1499.
63. Paxton T.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 1501.

64. Lloyd D.R., Burns C.M., Narasimhan V. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. P. 299.
65. Weligan D.G., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1974. V. 18. P. 521.
66. Lloyd D.R., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 593.
67. Lloyd D.R. // J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 1981. V. 19. P. 299.
68. Kruse R.L. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1974. V. 15. P. 271.
69. Rigler J.K., Muller L., Wolf B.A. // Angew. Makromol. Chem. 1978. Bd. 74. N 1180. S. 113.
70. Narasimhan V., Lloyd D.R., Burns C.M. // J. Appl. Polym. Sci. 1979. V. 23. P. 749.
71. Van den Esker M.W.J., Vrij A. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 1943.
72. Inagaki H., Kawai S., Nakazawa A. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. P. 3303.
73. Hashimoto T., Sasaki K., Kawai H. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2812.
74. Dobry A., Boyer – Kawenoki F. // J. Polym. Sci. 1947. V. 2. P. 93.
75. Вишников С.А., Русинова Е.В., Гурьев А.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. С. 504.
76. Вишников С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. С. 912.
77. Русинова Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2006. Т. 49. Вып. 1. С. 96.
78. Русинова Е.В., Адамова Е.В., Вишников С.А. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. С. 271.
79. Freeman P.J., Rowlinson I.S. // Polymer. 1960. V.1. P. 20.
80. Kinsinger J.B., Ballard L.E. // J. Polym. Sci. B. 1964. V. 2. P. 879.
81. Болотникова Л.С., Самсонова Т.И., Френкель С.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1968. Т. 10. С. 235.
82. Андреева В.М., Аникеева А.А., Вишников С.А., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. С. 789.
83. Тагер А.А., Андреева В.М., Вишников С.А., Терентьева В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. С. 205.
84. Вишников С.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 2523.
85. Wolf B.A., Кулезнев В.Н., Пожарнова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. С. 1212.
86. Lai A., Fuller G.G. // J. Rheology. 1996. V. 105. P. 5216.
87. Lai A., Fuller G.G. // J. Polym. Sci. B – Polym. Phys. 1994. V. 32. P. 2461.
88. Asakawa K., Hashimoto T. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 5216.
89. Русинова Е.В. // Изв. Вузов. Химия и хим. Технология. 2006. Т. 49. С. 48.
90. Вишников С.А., Русинова Е.В. Фазовые переходы в полимерных системах, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2001.
90. 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. Вишников 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. Вишников 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. Вишников С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. С. 98.
9. Rangel-Nafaile 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. *Vshikov 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. *HindawiJA., 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., Bames 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., Минина О.Д., Прут Э.В., Антипов Е.М.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. С. 150.
39. *Русинова Е.В., Вишников С.А.* // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. С. 823.
40. *Вишников С.А., Русинова Е.В.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т. 46. С. 9.
41. *Нестеров А.Е., Лунатов 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. *Вишников С.А., Русинова Е.В.* Фазовые переходы в растворах полимеров, вызванные механическим полем. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2001.
44. *Вишников 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., Лунатов Ю.С., Петренко К.Д. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. С. 2062.
53. Нестеров А.Е., Горичко В.В., Мужев В.В., Лунатов Ю.С. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. С. 296.
54. Шилов В.В., Близнок 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. Pistor 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. Папков С.П. *Студнеобразное состояние полимеров*. М.: Химия, 1974.
5. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. *Физика полимеров*. Л.: Химия, 1990.
6. Тазер 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. Gottlieb 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.I. // *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. Hirasu 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. Hirai 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. Tokio, 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. Вишников С.А. Дисс..... докт. хим. наук. М.: МИТХТ, 1993.
61. Вишников С.А., Раков К.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. С. 618.
62. Вишников 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., Ивашковская Т.К., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. С. 216.
66. Соловьев М.Е., Ивашковская 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. Андропов 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. Tanaka T. // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. P. 761.
76. Русинова Е.В. Дисс.....канд. хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 1993.
77. Вишневский С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. С. 2531.
78. Tanaka T., Fillmore D.J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1214.
79. Tanaka T. // 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., Сурдатович Л.И., Губеладзе К.М., Тихонова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. С. 2217.
85. Трилор 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. Вишневский С.А., Лубягин М.Н. // Там же. Б. 1986. Т. 28. С. 621.
92. Вишневский 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. Панков 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. Изд-во 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. B.A. Wolf, 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., J. Biro, 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., Чудиков С.М., Папков 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*. Interscience, 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. Chen T., Zhang L., Li T., Lin J., Lin Sh. // J. Polym. Sci. B. Polym. Phys. 2007. V. 45. P. 1898.
10. Тальрозе Р.В., Шибаев В.П., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. С. 2467.
11. Шибаев В.П., Костромин С.Г., Тальрозе Р.В., Платэ Н.А. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. С. 1147.
12. Aikava Y., Minami N., Sukigara M. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 70. P. 115.

## Глава 9

1. Maret G., Dransfeld K. // Strong and ultrastrong magnetic fields and their applications / Ed. by Dr. Fritz Herlach. – Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo: Springer-Verlag, 1985. V. 57. P. 143.
2. Kimura T. // Polym. J. 2003. V. 35, № 11. P. 823.
3. Moore J. S., Stupp S. I. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 2. P. 282.
4. Кестельман В. Н. Физические методы модификации полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 220 с.
5. Mikelson A. E., Karklin Ya. Kh. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. Part 2. P. 524.
6. Kimura T., Yoshino M., Yamane T., Yamato M., Tobita M. // Langmuir. 2004. V. 20. № 14. P. 5669.
7. Kimura T., Yamato M., Koshimizu W., Koike M., Kawai T. // Langmuir. 2000. V. 16. № 2. P. 858.
8. Yamagishi A., Takeuchi T., Higashi T., Date M. // J. Phys. Soc. Jpn. 1989. V. 58. № 7. P. 2280.
9. Kawai T., Kimura T. // Polymer. 2000. V. 41. № 1. P. 155.
10. Ezure H., Kimura T., Ogawa S., Ito E. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 12. P. 3600.
11. Kimura T., Kawai T., Sakamoto Y. // Polym. Commun. 2000. V. 41. № 2. P. 809.
12. Sata H., Kimura T., Ogawa S., Yamato M., Ito E. // Polymer. 1996. V. 37. № 10. P. 1879.
13. Sata H., Kimura T., Ogawa S., Ito E. // Polymer. 1998. V. 39. № 25. P. 6325.
14. Guo C., Kaufman L.J. // Biomaterials. 2007. V. 28. № 6. P. 1105.
15. Kawamura Y., Sakurai I., Ikegami A., Iwayanagi S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 67. № 1. P. 77.
16. Kwon S., Kim B. J., Lim H.-K., Kang K., Yoo S. H., Gong J., Yoon E., Lee J., Choi I. S., Kim H., Lee H.-S. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1.
17. Ebert F., Thurn-Albrecht T. // Macromolecules. 2003. V. 36. № 23. P. 8685.
18. Yamato M., Kimura T. // Sci. Tech. Adv. Mater. 2006. V. 7. № 4. P. 337.
19. S. E. E. Hamza. // American Journal of Fluid Dynamics. 2017. V. 7, № 1. P. 23.
20. Naga N., Saito Y., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M. // Polym. J. 2016. V. 48. № 2. P. 1.
21. Naga N., Ishikawa G., Noguchi K., Takahashi K., Watanabe K., Yamato M. // Polymer. 2013. V. 54. № 2. P. 784.
22. Al-Haik M. S., Hussaini M. Y. // Mol. Simulat. 2006. V. 32. № 8. P. 601.
23. Родин Ю.П. // Механика композитных материалов. 1991. № 3. С. 490.
24. Kimura T. // Matter Trans. 2003. V. 44. № 12. P. 2520.
25. Kimura T. // Jpn. J. Appl. Phys. 2001. V. 40. № 12. P. 6818.
26. Kimura F., Kimura T., Tamura M., Hirai A., Ikuno M., Horii F. // Langmuir. 2005. V. 21. № 5. P. 2034.
27. Sugiyama J., Chanzy H., Maret G. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 16. P. 4232.

28. Revol J.F., Godbout L., Dong X.M., Gray D.G., Chanzy H., Maret G. // Liq. Cryst. 1994. V. 16. 1. P. 127.
29. Fraden S., Hurd A.J., Meyer R.B., Cahoon M., Caspar D.L.D. // J. Phys. Colloq. 1985. V. 46. № 3. P. 85.
30. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 6. С. 1130
31. Вишневков С.А., Жернов И.В., Надольский А.Л., Мизев А.С. // Высокомолек. соед. А. 2017. Т. 59. № 4. С. 299.
32. Wunderlich B. / Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1973. V. 3.
33. Тагер А.А. / Основы учения о растворах неэлектролитов. Учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 1993.
34. Levin M.N., Postnikov V.V., Matveev N.N. // Polymer Science. A. 2003. V. 45. № 2. P. 217.
35. Wunderlich B. / Macromolecular Physics. New York: Acad. Press, 1973. V. 2.
36. MacLaine J. Q. G., Booth C. // Polymer. 1975. V. 16. № 3. P. 191.

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### Глава 1

1. Папков С.П., В.Г. Куличихин. 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. Папков С.П., В.Г. Куличихин. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Н.А. Платэ. М.: Химия, 1988.
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. 11. 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. 12. 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. 13. 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., V.G. Kulichikhin, V.D. Kalmykova, A.Ya. Malkin // 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. Werbowij 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. Вишников С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 2018. Т. 60. № 2.
37. Трошенкова С.В., Сашина Е.С., Новоселов Н.П. // Жур. общей химии. 2010. Т. 80. № 3. С. 479.
38. Вишников С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. СПб, Изд-во Лань, 2013.
39. Vshivkov S.A., Galyas A.G., Kutsenko L.I., Tyukova I.S., Terziyan T.V., Shepetun A. V. // Polym. Science, Ser. A. 2011. V. 53. № 1. P. 1.
40. Vshivkov S.A., Galyas A.G. // Polym. Science, Ser. A. 2011. V. 53. № 11. P. 1032.
41. Fisher H., Murray M., Keller A., Odell J. A. // J. Mater. Sci. 1995. V. 30. № 18. P. 4623.
42. Belousov V. P., Panov M. Yu. Thermodynamics of Nonelectrolyte Aqueous Solutions. Khimiya: Leningrad, 1983. [in Russian].

43. Kagemoto A., Tada K, Baba Y., Fujishiro R. // Rep. Progr. Polym. Phys. Japan. 1970. V. 13. P. 43.
44. Nystrom B., Bergman R. // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. P. 431.
45. Fortin S., Charlet G. // Macromolecules. 1989. Vol. 22. P. 2286.
46. Тагер А.А., Сафронов А.П., Березюк Е.А., Галаев И.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т.32. С. 572.
47. Taylor L.D., Cerankowski L.D. // J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. P. 2551.
48. Werbowij R., Gray D. // Polymer Prepr. 1979. Vol. 20. P. 102.
49. Vshivkov S.A., Rusinova E.V., Galyas A.G. \*\* *European Polymer J.* 2014. V. 59. P. 326.
50. Vshivkov S.A., Galyas A.G., Kutsenko L.I., Tyukova I.S., Terziyan T.V., Shepetun A. V. // Polym. Science, Ser. A. 2011. V. 53. № 1. P. 1.
51. Vshivkov S.A., Galyas A.G. // Polym. Science, Ser. A. 2011. V. 53. № 11. P. 1032.
52. Vshivkov S. A., Adamova L. V., Lirova B. I. // Polymer Science, Ser. A. 2012. V. 54. № 11. P. 821.
53. Charlet G., Gray D. G. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 1. P. 33.
54. Fortin S., Charlet G. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2286.
55. Kamide K., Saito M., Abe T. // Polym. J. 1981. V. 13. № 5. P. 421.
56. Справочник химика Т.1. Химия: Л., 1966.
57. Тагер А.А. Основы учения о растворах неэлектролитов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1993.
58. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984.
59. Голова Л.К., Куличихин В.Г., Папков С.П. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. С.

### Глава 3

1. Yang J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. N 8. P. 1783 – 1788.
2. Yang J.T. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. N 15. P. 3902 – 3907.
3. Hermans J., Jr. // J. Coll. Sci. 1962. V. 17. N. 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. А. 2008. Vol. 50. P. 135.
7. Бельникевич Н.Г., Болотникова Л.С., Куценко Л.И. и др. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. С. 332.
8. Wolf В.А., Кулезнев В.Н., Пожарнова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 14. С. 1212.
9. Вишников 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. М.: Научный мир, 2007.

### Глава 4

1. Папков С.П., Куличихин С.Г. Жидкокристаллическое состояние полимеров. М.: Химия, 1977.
2. Сибирев А.Л., Ермилов Д.В., Козлова Н.Б. // Известия 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., Бельников 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., Т.И. Сычёва 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., K.D. Goebel K.D. // Pure Appl. Chem. 1974. Vol. 38. P. 37.
17. Вишнев С.А., Солиман Т.С. // Высокомоле. соед. 2016. Т. 58. С. 319.
18. Дорфман Я.Г. Диамагнетизм и химическая связь. М.: Физматгиз, 1961.
19. Селвуд П. Магнетохимия. М., Из-во ин. лит-ры, 1958.

## **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 Саратовского ун-та, 1995.
5. Вишнев С.А. Фазовые переходы полимерных систем во внешних полях. СПб: Лань, 2013.
6. Вишнев С.А. Фазовые и структурные переходы жидкокристаллических наносистем. СПб: Лань, 2012.
7. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970.

## Условные обозначения и принятые сокращения

### Глава 1

ВКТР – верхняя критическая температура растворения

НКТР – нижняя критическая температура растворения

КТР – критическая температура растворения

$T_{\phi}$  – температура фазового перехода

$P$  – давление

$V$  – объем

$T$  – температура

$\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента

$x_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента

$\omega_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента

$\varphi_2$  – 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

$\Delta G$  – энергия Гиббса образования системы

$A_2$  – второй вириальный коэффициент

$\theta$  – тэта-температура

$\chi$  – параметр взаимодействия Флори – Хаггинса

$M_w$  – средневзвешенное значение молекулярной массы

$M_n$  – среднечисленное значение молекулярной массы

$M_z$  – z-среднее значение молекулярной массы

$M_v$  – средневязкостное значение молекулярной массы

$r$  – число фаз

$n$  – число компонентов

$f$  – число степеней свободы

$S$  – энтропия

$H$  – энтальпия

$U$  – внутренняя энергия

$C_p$  – теплоемкость

$\alpha$  – коэффициент термического объемного расширения

$\beta$  – коэффициент изотермической сжимаемости

$T_{\text{пл}}^0$  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

$\varepsilon$  – скорость развития деформации

$\theta$  – максимальное время релаксации молекул

$M$  – молекулярная масса полимера

$\eta_0$  – вязкость растворителя  
 $[\eta]$  – характеристическая вязкость  
 ПС – полистирол  
 $\gamma$  – скорость сдвига  
 $\gamma_{кр}$  – критическое значение скорости сдвига  
 $N$  – степень полимеризации  
 ПАВ – поверхностно активное вещество  
 ПАА – полиакриламид  
 ПММА – полиметилметакрилат  
 ПВС – поливиниловый спирт  
 ДМФА – диметилформамид  
 ПЭ – полиэтилен  
 ПЭО – полиэтиленоксид  
 $\Delta T$  – изменение температуры фазового разделения системы вследствие деформирования  
 $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия  
 $\eta$  – вязкость  
 $\tau$  – напряжение сдвига  
 $T_{крит}$  – критическая температура  
 $\Delta G_{\gamma}$  – энергия смешения раствора в механическом поле  
 $\Delta G$  – энергия смешения раствора в статических условиях  
 $G_s$  – энергия, запасаемая единицей объема системы при ее деформировании  
 $n_i$  – число молей  $i$ -го компонента  
 $I$  – податливость  
 $T_{кр}$  – температура кристаллизации  
 $\chi$  – 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.  
 $\Delta g_x$  – средней удельной энергии Гиббса смешения  
 ПИ – полиизопрен  
 $T_{сп}$  – температура спинодали



$\Delta T$  – разность температур фазового разделения растворов в динамических и статических условиях  
 $\gamma$  – скорость сдвига  
НКТР – нижняя критическая температура растворения  
ВКТР – верхняя критическая температура растворения

#### Глава 4

$\Delta G_\gamma$  – энергия смешения раствора в механическом поле  
 $\Delta G$  – энергии смешения в статических условиях  
 $G_s$  – энергии, запасенной раствором при течении  
 $n_i$  – число молей компонента  $i$   
 $\phi_i$  – объемная доля компонента  $i$   
 $\chi$  – параметр, отражающий взаимодействие растворителя (1) с полимером (2).  
 $I$  – податливость  
 $\tau$  – напряжение сдвига  
 $c_2, M_2$  – концентрация и молекулярная масса полимера  
 $\eta_0$  и  $\eta$  – вязкости растворителя и раствора  
 $z$  – координационное число  
 $f$  – доли гибких связей в макромолекуле  
 $\varepsilon$  – разность свободных энергий гибкой и жесткой конформации макромолекулы  
 $T^\circ_{пл}$  – равновесная температура плавления недеформированного полимера  
 $\lambda$  – кратность вытяжки  
 $\Delta H$  – 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  
 $\Delta g$  – удельная свободная энергия образования зародышей кристаллической фазы  
 $\alpha$  – коэффициент молекулярного растяжения  
АЦ – ацетат целлюлозы  
ПЭГ – полиэтиленгликоль  
 $\sigma_{12}$  – разность величин поверхностных энергий компонентов

#### Глава 5

$G_s$  – эластическая энергия, запасаемая системой при течении  
ПВМЭ – поливинилметиловый эфир  
 $N_1$  – первая разность нормальных напряжений  
 $r, r_0$  – длины сегментов при течении и в статических условиях  
ППГ – полипропиленгликоль  
ПЭНП – полиэтилен низкой плотности  
РСА – рентгеноструктурный анализ  
 $x_i$  – степень полимеризации  $i$ -го компонента  
 $\rho$  – 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

$\langle h^2 \rangle^{1/2}_{\text{дин}}$ ,  $\langle h^2 \rangle^{1/2}_{\text{стат}}$  – среднеквадратичные расстояния между концами цепи в динамических и статических условиях

$\langle h^2 \rangle^{1/2}_0$  – невозмущенные размеры макромолекулы

## Глава 6

$\nu$  – число сшивок в единице объема системы

$M_c$  – масса моля отрезков цепей между узлами сшивки

$D$  – коэффициент диффузии

$\Delta^2$  – средний квадрат смещения поверхности образца геля за время  $\tau$

$\omega$  – частота пульсирующих перемещений участков цепей размером  $r$

$Z$  – отношение объема цепи к объему молекулы растворителя

$\alpha$  – отношение длины растянутого, набухшего образца к его длине в ненапряженном, набухшем состоянии

$V$ ,  $V_0$  – объемы напряженного и ненапряженного набухшего геля

$\sigma_i$  – компоненты тензора напряжения

$\lambda$  – кратность вытяжки геля

## Глава 7 давление

$x_2$  и  $x_1$  – мольные доли компонентов

$\mu_2^0$  – Химический потенциал индивидуального компонента

$\Delta V_2$  – парциальный объем смешения

$\Delta V_2^{nl}$  – изменения объема, обусловленного плавлением кристаллов

$\Delta H_2$  – парциальной энтальпии смешения

$H$  и  $S$  – энтальпия и энтропия

$V$  и  $S$  – объем и энтропия системы

$1 \text{ Па} = 10^{-5} \text{ бар} = 7.5 \times 10^{-3} \text{ мм рт. ст.} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ атм}$

## Глава 8

НКТР – нижняя критическая температура растворения

$E$  – напряженность электрического поля

$T_\phi$  – температура фазового перехода

$T_0$  – температура фазового перехода при  $E=0$

ЖК – жидкокристаллический

ПБГ – поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамат

## Глава 9

$E_{\text{магн}}$  – дополнительная энергия магнитного поля

$\mu$  – диамагнитный момент

$H$  – напряженность магнитного поля

$\chi^M$  – диамагнитная восприимчивость

$\chi_{xx}^M$ ,  $\chi_{yy}^M$  и  $\chi_{zz}^M$  – компоненты тензора диамагнитной восприимчивости

$\Delta\chi^M$  – анизотропиями диамагнитной восприимчивости

$V$  – объем домена,

$\mu_0$  – магнитная постоянная вакуума,

$B$  – вектор магнитной индукции,

$\xi$  – угол между направлением  $B$  и осью домена  $n_d$

$e^{-\alpha}$  – фактор Больцмана,

$F(D)$  – функция, описывающая форму ассоциата

$2a$  – длина короткой оси

$D$  – отношение осей

$\eta$  – вязкость среды

(m) – параметр порядка

$\bar{G}_s$  – молярная магнитная энергия Гиббса частицы во внешнем магнитном поле

$\bar{G}_s^0$  – молярная энергия Гиббса в отсутствие магнитного поля

$\Delta\bar{H}$  – скрытая молярная теплота фазового перехода

$V_2$  и  $V_1$  – молярные объемы звеньев полимера и растворителя соответственно  $\Delta H_2$  – энтальпия плавления полимера, рассчитанная на моль звеньев

$R$  – газовая постоянная

$\chi_1$  – параметр Флори-Хаггинса

$T_{кр}$  и  $T_{кр}^0$  – температуры кристаллизации полимера из раствора и расплава соответственно,  $\phi_2$  – объёмная доля полимера в растворе.

$\Delta S_{op}$  – ориентационная энтропия

## ЧАСТЬ ВТОРАЯ

### 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

Q – параметр ориентационного порядка

### Глава 2

$L$  и  $d$  – длина и диаметр цилиндрических длинных жёстких стержней

$\phi_1$  и  $\phi_2$  – объёмные доли растворителя и полимера соответственно

$n_1$  и  $n_2$  – числа молекул соответственно растворителя и полимера

$\chi_1$  – параметр взаимодействия Флори – Хаггинса  
 $y$  – параметр разориентации макромолекул  
 $x$  – степень асимметрии молекулы ( $x = L/d$  ( $L$  – длина молекулы,  $d$  – диаметр молекулы).

$\varphi_2^*$  – критическая объёмная доля полимера, при которой возникает ЖК фаза

ПБА – поли-*p*-бензамид

ДМАА – диметилацетамид

ПФТА – поли-*p*-фенилентерифталамид

ОПЦ – оксипропилцеллюлоза

ТФУК – трифторуксусная кислота

ЦЭЦ – цианэтилцеллюлоза

ЦЭНЦ – цианэтилнитроцеллюлоза

ГПЦ – гидроксипропилцеллюлоза

ГЭЦ – гидроксиэтилцеллюлоза

ЭЦ – этилцеллюлоза

ДМФА – диметилформамид;

ДМАА – диметилацетамид;

$M$  – молекулярная масса;

ПБГ – поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутамат

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

$T_f$  – температура фазового перехода

### Глава 3

$\tau$  – напряжения сдвига

$\eta$  – вязкость

ЖК – жидкокристаллический

$\gamma$  – скорость сдвига

$M$  – молекулярная масса полимера

$\Delta T$  – разность температур фазового перехода в динамических и статических условиях

ПЭ – полиэтилен

### Глава 4

$\Delta\chi$  – анизотропией диамагнитной восприимчивости вдоль и поперёк большой оси молекул

$\Delta\epsilon$  – анизотропия диэлектрической проницаемости вдоль и поперёк большой оси молекул

$P$  – шаг спирали

ПВКЛ – поли-*N*-винилкапролактam

$T_f$  – температура фазового перехода

$M$  – молекулярная масса полимера

ММР – молекулярно - массовое распределение

ПБА – поли-*p*-бензамид

ПФТА – поли-*p*-фенилентерифталамид

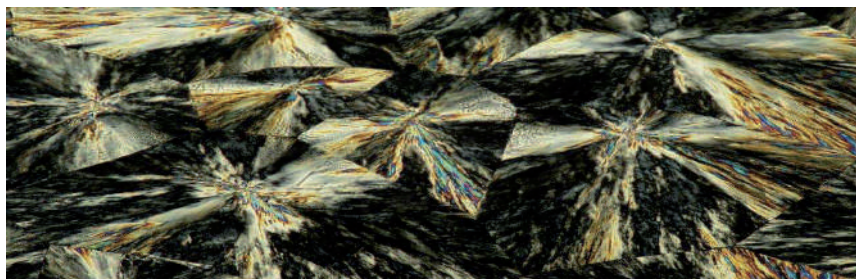
$\Delta\chi^*$  – молярная диамагнитная анизотропия для нематической мезофазы

$Q$  – фактор ориентации

$\Delta T^0$  и  $\Delta T$  – разность температур фазового ЖК перехода в магнитном поле и в его отсутствие при  $t=0$  ( $\Delta T^0$ ) и при разных временах  $t$  после выключения магнитного поля  
 $\tau$  – время релаксации процесса перехода нематический ЖК – холестерический ЖК  
ЖК – жидкий кристалл  
 $\Delta H$  – теплота активации процесса перехода нематический ЖК – холестерический ЖК



Руководитель Ведущей научной школы Уральского федерального университета «Уральская школа физикохимии полимеров». Доктор химических наук, профессор. Почетный работник высшего профессионального образования РФ. Заслуженный работник науки и образования РAE. Соросовский профессор. Победитель конкурса УрФУ «Профессор года» в 2013. г. Федеральный эксперт в области научно – технической сферы РФ. Автор более 400 научных публикаций, в том числе четырех монографий, одиннадцати учебных пособий. Выступал с лекциями и докладами в Германии, Франции, Чехии, Словакии, Голландии, Дании. В 2009 г. работал приглашенным профессором в Техническом университете Берлина.



Обобщены и проанализированы результаты исследований фазовых переходов в полимерных системах. Рассмотрены системы с аморфным и кристаллическим разделением фаз, а также с жидкокристаллическими переходами. Описывается влияние внешних полей (механического, магнитного, электрического) на фазовые переходы и структуру растворов и смесей полимеров. Монография будет полезна научным работникам, аспирантам и студентам, специализирующимся в области физикохимии полимеров, а также специалистам по переработке полимерных систем.



Доктор химических наук, профессор.  
Почетный работник высшего профессионального образования РФ. Автор более 400 научных публикаций, в том числе четырех монографий, одиннадцати учебных пособий. Выступал с лекциями в Германии, Франции, Чехии, Словакии, Голландии, Дании. В 2009 г. работал приглашенным профессором в Техническом университете Берлина.



978-620-2-09584-6