

В. К. Герасимов, А. Е. Чалых, О. В. Стоянов

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТОДА ОЦЕНКИ СОВМЕСТИМОСТИ БИНАРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ, ОСНОВАННОГО НА ДАННЫХ СОРБЦИИ ОБЩЕГО РАСТВОРИТЕЛЯ

Ключевые слова: термодинамика смешения компонентов изотермы сорбции.

Проведен термодинамический анализ метода оценки совместимости бинарных полимерных систем, основанный на данных сорбции общего растворителя. Показано, что определяемая методом величина не является свободной энергией смешения, хотя несет в себе термодинамическую информацию о взаимодействии полимерной пары.

Keywords: thermodynamics of mixing, sorption isotherms.

A thermodynamic analysis method for assessing the compatibility of binary polymer systems, based on data from the total solvent sorption, was conducted. It is shown that the value determined by the method is not free energy of mixing, but it carries the thermodynamic information about the interaction of the polymer pair.

В литературе известен метод оценки совместимости бинарной полимерной смеси, основанный на анализе экспериментальных данных по сорбции общего растворителя, предложенный А.А. Тагер с соотр. [1-3]. Этот метод существовал как бы сам по себе. Никто, кроме школы А.А. Тагер и ее последователей [1, 2, 4-27] этим методом не пользовался, но и критике его никто не подвергал. Напомним, что, когда этот метод был предложен, отсутствовали независимые экспериментальные данные, позволяющие оценить ее предсказательную силу. В предисловии к книге [28] В.Н. Кулезнев писал, что «к настоящему времени (1974 год) в литературе известны две диаграммы полимер - полимер».

Идея анализируемого метода состоит в том, что изотермы сорбции общего растворителя смешиваемым полимерным сорбентом несут в себе термодинамическую информацию о взаимодействии полимеров не только с растворителем, но и между собой. Эту информацию можно выделить, используя общие термодинамические закономерности, построить концентрационную зависимость свободной энергии смешения (или пропорциональной ей величины), на основании которой сделать вывод о совместимости или несовместимости полимерной пары. Анализу подвергаются изотермы сорбции общего растворителя чистыми полимерами и их смесями различного состава.

Сущность анализируемой методики

Подробно покажем действие этой методики на примере анализа изотерм сорбции общего растворителя – тетрагидрофурана (ТГФ) смесями ПВХ (92 кДа) и ПММА (99 кДа) (рис. 1), выполненного в работе [29]. Изотермы сорбции были получены методом статической сорбции на сорбционных весах Мак-Бена по известной методике [29].

Известно, что в бинарной системе изменения химических потенциалов компонентов связаны между собой уравнением Гиббса-Дюгема [30]

$$\varphi_1 d(\Delta\mu_1) + \varphi_2 d(\Delta\mu_2) = 0. \quad (1)$$

Использование уравнения Гиббса-Дюгема (1) в интегральном виде

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\varphi_1}{\varphi_2} d(\Delta\mu_1) \quad (2)$$

позволяет рассчитать химический потенциал второго (полимерного) компонента. Зная оба химических потенциала компонентов возможно определить свободную энергию смешения компонентов

$$\Delta G_m = \varphi_1 \Delta\mu_1 + \varphi_2 \Delta\mu_2. \quad (3)$$

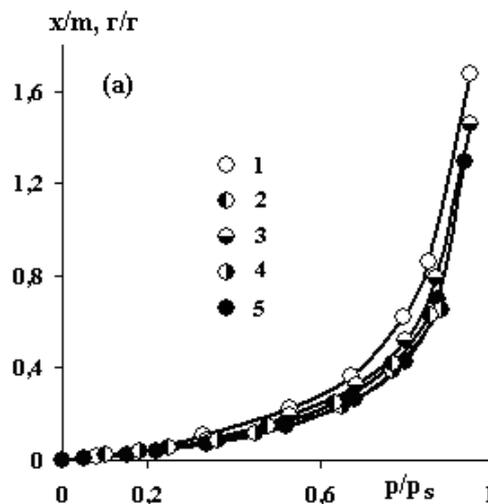


Рис. 1 - Изотермы сорбции ТГФ смесями ПВХ и ПММА. Содержание ПММА в смеси полимеров: 0 (1); 0,3 (2); 0,5 (3); 0,7 (4); 1 (5). Температура – 20°C [29]

Все экспериментально полученные изотермы сорбции гомополимерами и смешиваемыми полимерными сорбентами обрабатывали по описанной выше методике, рассматривая смешиваемый полимерный сорбент как единое полимерное тело. После чего по уравнению (3) получали свободную энергию смешения полимерных компонентов (рис. 2).

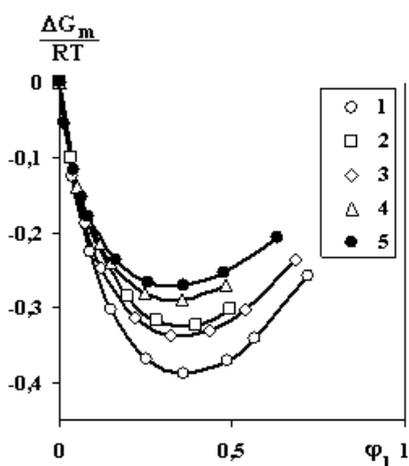


Рис. 2 - Свободные энергии смешения полимерного сорбента с ТГФ, рассчитанные из изотерм, показанных на рис. 1. Обозначения те же

Далее авторы методики ввели понятие характеристической свободной энергии смешения (ΔG_I , ΔG_{II} и ΔG_{III}). «Зависимость ΔG^M от состава растворов, выраженного в массовых долях, имеет вид плавных кривых, лежащих в отрицательной области и выпуклых книзу. Если провести касательные к этим кривым в точке $\omega_2 = 0$, то они отсекут на оси ординат отрезки, равные свободным энергиям смешения 1 г полимерного компонента с общим растворителем» [1]. Т.е. авторы получали парциальную свободную энергию смешения полимера (смеси полимеров), предполагая парциальную свободную энергию растворителя равной нулю. Затем, используя термодинамический цикл Гесса [1, 3] и характеристические свободные энергии смешения, определяли свободную энергию смешения полимерной пары

$$\Delta g_x = \Delta G_{III} - (\omega_1 \Delta G_I + \omega_2 \Delta G_{II}). \quad (4)$$

В этом уравнении Δg_x - свободная энергия смешения полимерной пары, ΔG_I и ΔG_{II} - свободные энергии смешения гомополимеров с растворителем, ΔG_{III} - свободная энергия смешения смеси гомополимеров с растворителем.

На рис. 3 показаны результаты расчета характеристической энергии смешения смеси ПВХ и ПММА на основе сорбционных данных, показанных на рис. 1 а также пленок тех же полимеров, полученных прессованием и сорбировавших хлороформ из той же работы [29].

В последних публикациях (см. например [31]) цитируют только первую кривую, делая вывод о том, что система ПВХ – ПММА частично совместима. В соответствии с общими термодинамическими принципами можно добавить, что пределы совместимости, судя по кривой 1 рис. 3, составляют примерно 30 и 70 об. %, а по кривой 2 – система полностью не совместима. Различия в виде кривых 1 и 2 не обсуждаются.

В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал по совместимости полимерных пар, позволяющий провести сравнение предсказательной силы рассматриваемой методики с результатами определения взаимной совместимости полимерных компонентов между собой. В работе [32] получены диаграммы аморфного расслоения системы ПВХ-ПММА. Система частично совместима, но границы взаимной растворимости компонентов значительно (можно сказать принципиально) различаются.

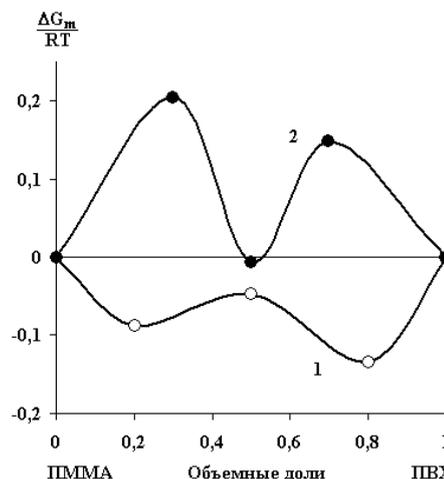


Рис. 3 - Концентрационная зависимость свободной энергии смешения полимерной пары по сорбционным данным для пленок, полученных из раствора и последующей сорбцией ТГФ (1) и прессованием и последующей сорбцией ХЛФ (2)

Аналогичная картина наблюдается и для других полимерных пар, исследованных анализируемой методикой.

Термодинамический анализ методики

Теория полимерных растворов Флори-Хаггинса [33, 34] является очень удобным инструментом для того, чтобы прояснить термодинамический смысл предложенной методики оценки совместимости полимерных пар. Позже эта теория была распространена на смеси полимеров [35] и многокомпонентные полимерные системы [26].

Свободная энергия смешения бинарной полимерной системы в соответствии с теорией Флори-Хаггинса имеет вид

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \phi_1 \ln(\phi_1) + \frac{\phi_2 \ln(\phi_2)}{r} + \chi_{12} \phi_1 \phi_2. \quad (5)$$

Здесь ϕ_1 , ϕ_2 - объемные доли растворителя и полимера соответственно; r - степень полимеризации полимера; χ - параметр Флори-Хаггинса, отражающий энергию взаимодействия между компонентами. Связь между химическим потенциалом растворителя и его содержанием в полимере в этой теории описывается уравнением химического потенциала растворителя, имеющий вид

$$\frac{\Delta \mu_1}{RT} = \ln(\phi_1) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \phi_2 + \chi \phi_2^2. \quad (6)$$

Сорбция паров растворителя смесевым полимерным компонентом с точки зрения теории полимерных растворов это процесс, проходящий в трехкомпонентной системе два полимера – растворитель.

Свободная энергия смешения трехкомпонентной системы два полимера - растворитель описывается уравнением

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_1 \ln(\varphi_1)}{r_1} + \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} + \varphi_S \ln(\varphi_S) +$$

$$+ \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 + \chi_{1S} \varphi_1 \varphi_S + \chi_{2S} \varphi_2 \varphi_S$$

где r_1, r_2 - степени полимеризации полимерных компонентов; φ_i - объемная доля i -того компонента; χ_{ij} - парный параметр взаимодействия i -того и j -того компонентов.

Специфика изотерм сорбции смесевым полимерным сорбентом состоит в том, что соотношение полимерных компонентов во всех точках изотермы сорбции остается постоянным, меняется только их общая концентрация. Это дает возможность, введя новые переменные, записать выражение для свободной энергии смешения в «псевдобинарном» виде.

Обозначим концентрацию смесового полимерного сорбента как φ_P , а сорбата как φ_S . Для этих концентраций выполняется соотношение $\varphi_P + \varphi_S = 1$. Концентрации каждого из полимеров в «сухой» смеси обозначим как K_1 и K_2 (очевидно, $K_1 + K_2 = 1$). Концентрации полимерных компонентов в каждой точке изотермы сорбции будут выражаться как $\varphi_1 = K_1 \varphi_P$ и $\varphi_2 = K_2 \varphi_P$.

Свободная энергия смешения трехкомпонентной системы (7) с использованием переменных K_1 и K_2 вид

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{(K_1 \varphi_P) \ln(K_1 \varphi_P)}{r_1} + \frac{(K_2 \varphi_P) \ln(K_2 \varphi_P)}{r_2} +$$

$$+ \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{12} (K_1 \varphi_P)(K_2 \varphi_P) +$$

$$+ \chi_{1S} (K_1 \varphi_P) \varphi_S + \chi_{2S} (K_2 \varphi_P) \varphi_S$$

После перегруппировок получаем

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left(\frac{K_1}{r_1} + \frac{K_2}{r_2} \right) \varphi_P \ln(\varphi_P) + \varphi_S \ln(\varphi_S) +$$

$$+ \varphi_P \left[\frac{K_1 \ln(K_1)}{r_1} + \frac{K_2 \ln(K_2)}{r_2} \right] +$$

$$+ \chi_{12} K_1 K_2 \varphi_P^2 + \chi_{1S} K_1 \varphi_P \varphi_S + \chi_{2S} K_2 \varphi_P \varphi_S$$

Определим степень полимеризации смесового компонента как

$$\frac{1}{r_P} = \frac{K_1}{r_1} + \frac{K_2}{r_2} \quad (10)$$

Подставив выражение (10) в уравнение(9), получаем

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_P \ln(\varphi_P)}{r_P} + \varphi_S \ln(\varphi_S) +$$

$$+ \varphi_P \left[\frac{K_1 \ln(K_1)}{r_1} + \frac{K_2 \ln(K_2)}{r_2} \right] +$$

$$+ \chi_{12} K_1 K_2 \varphi_P^2 + \chi_{1S} K_1 \varphi_P \varphi_S + \chi_{2S} K_2 \varphi_P \varphi_S$$

Выражение в квадратных скобках уравнения (11) это энтропийная часть свободной энергии бинарной полимер-полимерной системы. Добавим к уравнению (11), отнимем от него член $\chi_{12} K_1 K_2 \varphi_P$ и получим

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_P \ln(\varphi_P)}{r_P} + \varphi_S \ln(\varphi_S) +$$

$$+ \varphi_P \left[\frac{K_1 \ln(K_1)}{r_1} + \frac{K_2 \ln(K_2)}{r_2} + \chi_{12} K_1 K_2 \right] +$$

$$+ \chi_{12} K_1 K_2 \varphi_P^2 - \chi_{12} K_1 K_2 \varphi_P +$$

$$+ \chi_{1S} K_1 \varphi_P \varphi_S + \chi_{2S} K_2 \varphi_P \varphi_S$$

Теперь выражение в квадратных скобках полностью соответствует свободной энергии смешения бинарной полимер-полимерной системы.

Обозначим его как $\frac{\Delta G_{m,P}}{RT}$, тогда

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_P \ln(\varphi_P)}{r_P} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \varphi_P \frac{\Delta G_{m,P}}{RT} +$$

$$+ \chi_{1S} K_1 \varphi_P \varphi_S + \chi_{2S} K_2 \varphi_P \varphi_S -$$

$$- \chi_{12} K_1 K_2 \varphi_P (1 - \varphi_P)$$

Определим парный параметр взаимодействия компонентов S (растворитель) и P (смесовой полимер или гомополимер) как

$$\chi_{PS} = \chi_{S1} K_1 + \chi_{S2} K_2 - \chi_{12} K_1 K_2 \quad (14)$$

С учетом уравнения (14) выражение (13) принимает вид

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\varphi_P \ln(\varphi_P)}{r_P} + \varphi_S \ln(\varphi_S) +$$

$$+ \chi_{PS} \varphi_P \varphi_S + \varphi_P \frac{\Delta G_{m,P}}{RT}$$

Различия в уравнениях (15) и свободной энергией смешения бинарной системы (5) принципиальны. В уравнении (15) появляется член, описывающий свободную энергию смешения полимерной пары $\Delta G_{m,P}$, чего нет в стандартном уравнении. Следовательно, в уравнении свободной энергии смешения трехкомпонентной системы два полимера - растворитель, записанном в «псевдобинарном» виде можно выделить член, описывающий свободную энергию смешения полимерной пары.

Предположим, что у нас есть набор изотерм сорбции общего растворителя гомополимерами и набором смесовых полимерных сорбентов, различающихся между собой соотношением полимерных компонентов. Все изотермы и равновесны и описываются уравнением (6).

Применим цикл Гесса, выраженный для данного случая уравнением (4), но уже в терминах теории Флори-Хаггинса. При обработке экспериментальных данных анализируемой методики характеристические свободные энергии каждого сор-

бента определяются через последнюю точку расчетной свободной энергии смешения полимерного сорбента с сорбатом. Эти последние точки могут значительно различаться по концентрации сорбата (см. рис. 2). Теоретический анализ будем проводить при фиксированной концентрации сорбата (φ_S), одинаковой для всех изотерм. Характеристические свободные энергии смешения получим, проведя секущую через зависимость $\Delta G_m(\varphi_P)$, определяемую уравнением (5), также как это делали и при графическом анализе.

В этом случае

$$\frac{\Delta G_I}{RT}(1-\varphi_S) = \frac{\varphi_I \ln(\varphi_I)}{r_1} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{1S}\varphi_I\varphi_S \quad (16)$$

$$\frac{\Delta G_{II}}{RT}(1-\varphi_S) = \frac{\varphi_2 \ln(\varphi_2)}{r_2} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{2S}\varphi_2\varphi_S \quad (17)$$

$$\frac{\Delta G_{III}}{RT}(1-\varphi_S) = \frac{\varphi_P \ln(\varphi_P)}{r_P} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{PS}\varphi_P\varphi_S \quad (18)$$

Выразим концентрации полимерного компонента через концентрации растворителя. В этом случае уравнения (16), (17) и (18) принимают вид

$$\frac{\Delta G_I}{RT}(1-\varphi_S) = \frac{(1-\varphi_S)\ln(1-\varphi_S)}{r_1} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{1S}\varphi_I\varphi_S \quad (19)$$

$$\frac{\Delta G_{II}}{RT}(1-\varphi_S) = \frac{(1-\varphi_S)\ln(1-\varphi_S)}{r_2} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{2S}\varphi_2\varphi_S \quad (20)$$

$$\frac{\Delta G_{III}}{RT}(1-\varphi_S) = \frac{(1-\varphi_S)\ln(1-\varphi_S)}{r_P} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{PS}\varphi_P\varphi_S \quad (21)$$

Интересно заметить, что выражения (19), (20) и (21) различаются только энтальпийной частью и степенями полимеризации сорбентов.

Запишем выражение (4), полученное из цикла Гесса, подставляя в него выражения для ΔG_I (19), ΔG_{II} (20) и ΔG_{III} (21)

$$\Delta g_x = \frac{(1-\varphi_S)\ln(1-\varphi_S)}{r_P} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{PS}(1-\varphi_S)\varphi_S \quad (22)$$

$$-K_1 \left[\frac{(1-\varphi_S)\ln(1-\varphi_S)}{r_1} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{1S}(1-\varphi_S)\varphi_S \right] - K_2 \left[\frac{(1-\varphi_S)\ln(1-\varphi_S)}{r_2} + \varphi_S \ln(\varphi_S) + \chi_{2S}(1-\varphi_S)\varphi_S \right]$$

После перегруппировок получаем

$$\Delta g_x = (1-\varphi_S)\ln(1-\varphi_S) \left[\frac{1}{r_P} - \frac{K_1}{r_1} - \frac{K_2}{r_2} = 0 \right] + \varphi_S \ln(\varphi_S) [1 - K_1 - K_2 = 0] + (1-\varphi_S)\varphi_S [\chi_{PS} - K_1\chi_{1S} - K_2\chi_{2S}] \quad (23)$$

или

$$\Delta g_x = (1-\varphi_S)\varphi_S [\chi_{PS} - K_1\chi_{1S} - K_2\chi_{2S}] \quad (24)$$

Произведя замену χ_{PS} в соответствии с уравнением (14), получаем

$$\Delta g_x = -(1-\varphi_S)\varphi_S \chi_{12} K_1 K_2 \quad (25)$$

Видно, что в величине Δg_x энтропийная составляющая свободной энергии смешения отсутствует, т.е. величина Δg_x несет в себе информацию только об энтальпийной составляющей свободной энергии смешения полимерной пары.

Для того, чтобы из величины Δg_x получить свободную энергию смешения полимерной пары необходимо, во-первых, преобразовать уравнение (25) к виду

$$-\frac{\Delta g_x}{(1-\varphi_S)\varphi_S} = \chi_{12} K_1 K_2 \quad (26)$$

и, во-вторых, дополнить уравнение (26) энтропийной составляющей свободной энергии смешения

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = -\frac{\Delta g_x}{(1-\varphi_S)\varphi_S} + \frac{K_1 \ln(K_1)}{r_1} + \frac{K_2 \ln(K_2)}{r_2} \quad (27)$$

Тем не менее, Δg_x несет информацию о межсегментном взаимодействии полимеров, как это видно из уравнения (25). Но, учитывая, что для ее определения необходимо сделать несколько расчетных шагов, каждый из которых сопровождается накоплением ошибок, а искомая величина χ_{12} обычно на 1-2 порядка ниже величин χ_{1S} и χ_{2S} , рекомендовать эту методику определения парного параметра взаимодействия полимерной пары не рекомендуется. По нашему мнению более корректно анализировать непосредственно изотермы сорбции чистых полимеров, извлекая из них информацию о χ_{1S} и χ_{2S} . Затем анализировать изотермы сорбции смесей полимеров и получать информацию о χ_{12} , используя соотношения (10) и (14).

Развивая полученные теоретические выводы, в работе [37] была предпринята попытка определения парных параметров взаимодействия полимерных пар в системе поливинилпирролидон - полиэтиленгликоль - полиакриловая кислота - вода на базе термодинамического анализа изотерм сорбции воды многокомпонентным полимерным сорбентом. Для решения поставленной задачи уравнения (10) и (14) были модифицированы для многокомпонентного сорбента. Они имеют следующий вид

$$\frac{1}{r_P} = \sum_{i=1}^n \frac{K_i}{r_i} \quad (28)$$

и

$$\chi_{PS} = \sum_{i=1}^n \chi_{iS} K_i - \sum_{i=1}^{i=n-1} \left(K_i \sum_{j=i+1}^n \chi_{ij} K_j \right). \quad (29)$$

Полученные в работе [37] парные параметры взаимодействия не противоречат данным, полученным другими методами.

Таким образом, термодинамическая величина ΔG_x , определяемая методом А.А. Тагер **не является свободной энергией смещения** полимерной пары или величиной ей пропорциональной. В то же время она несет термодинамическую информацию о взаимодействии между собой полимерной пары.

Литература

1. Тагер А.А., Шолохович Т.И., Цилипоткина М.В. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 6. С. 1423.
2. Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2690-2706.
3. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1978.
4. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Решетько Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 11. С. 2566-2573.
5. Тагер А.А., Шолохович Т.И., И.М. Шарова, Адамова Л.В., Бессонов Ю.С. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2766-2773.
6. Тагер А.А., Дульцева Л.Д. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 4. С. 853-862.
7. Тагер А.А., Шолохович Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1175-1181.
8. Тагер А.А., Колмакова Л.А., Бессонов Ю.С., Салазкин С.Н., Трофимова Н.М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1475-1481.
9. Тагер А.А., Блинов В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 9. С. 657-661.
10. Адамова Л.В., Тагер А.А., Карпова Н.Д., Неруш Н.Т., Салазкин С.Н., Выгодский Я.С., Булгакова И.А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 388-392.
11. Роговина 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. № 2. С. 428-435.
12. Тагер А.А., Кириллова Т.И., Адамова Л.В., Колмакова Л.К., Берлин А.А., Френкель Р.Ш., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2234-2239.
13. Тагер А.А., Бессонов Ю.С., Руденко И.В. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 436-439.
14. Блинов В.С., Тагер А.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 9. С. 2122-2128.
15. Тагер А.А., Адамова Л.В., Колмакова Л.К., Нохрина Н.И., Валецкий П.М., Роговина Л.З., Сторожук И.П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2040-2046.
16. Тагер А.А., Адамова Л.В., Вшивков С.А., Иканина Т.В., Извозчикова В.А., Суворова А.И., Разинская И.Н., Штаркман Б.П. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 731. С. 731-735.
17. Тагер А.А., Блинов В.С., Бессонов Ю.С., Хохлов В.Ю., Емельянов Д.Н., Мячев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 482-489.
18. Разинская И.Н., Тагер А.А., Извозчикова В.А., Адамова Л.В., Штаркман Б.П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 26. № 8. С. 1633-1636.
19. Блинов В.С., Тагер А.А., Чалых А.Е., Родионова Т.А., Кронман А.Г., Рубцов А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 26. № 11. С. 2286-2290.
20. Герасимов В.К., Чалых А.А., Чалых А.Е., Разговорова В.М., Фельдштейн М.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 12. С. 2141.
21. Чалых А.А., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем», Т. 3, Казань, Изд-во КГТУ, 2003, С. 21-26.
22. Щербина А.А., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Известия Российской академии наук. Серия химическая. 2004. № 11. С. 2494.
23. Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чалых К.А., Пуряева Т.П. // Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей. Вып. XIII, Ч. I. – Уфа: ИФМК УНЦ РАН, 2006. – С. 454.
24. Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К., Чалых К.А., Пуряева Т.П. // Высокомолек. соед. А. 2007. Т. 49. № 4. С. 654-662.
25. Борисевич А.А., Кулагина Г.С., Чалых А.Е., Герасимов В.К. // Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем» вып. 15. Т. 2 Йошкар-Ола.: Изд-во Мар ГТУ, 2008. С. 20.
26. Борисевич А.А., Чалых А.Е., Кулагина Г.С., Герасимов В.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов 2009. Т. 45. № 6. С. 593-596.
27. Чалых А.Е., Кулагина Г.С., Герасимов В.К., Костина Ю.В. // Пластические массы. 2009. № 2. С. 13-17.
28. Многокомпонентные полимерные системы. Под ред. Р.Ф. Голд, М.: Химия, 1974.
29. Шолохович Т.И. Дис...канд. хим. наук. Свердловск. УрГУ. 1975.
30. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. 1966.
31. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Изд. 4, М.: Научный мир, 2007.
32. Шамбилова Г.К. Дисс... канд. хим. наук. М.: 1992 МИТХТ.
33. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1941. V. 9. № 3. P. 660.
34. Huggins M.L. // J. Chem. Phys., 1941. V. 9, N 5, P. 440.
35. Scott R.L. // J. Chem. Phys., 1949, V. 17, № 2, p. 268.
36. Tompa H. Polymer solutions. London: Butterworths, 1956, 325 p.
37. Чалых А.А., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2004. № 11. С. 2494-2496.

© В. К. Герасимов – д.х.н., вед. науч. сотр. лаб. структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН; А. Е. Чалых – д.х.н. зав. лаб. структурно-морфологических исследований ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН; О. В. Стоянов – д.т.н. зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.