

УДК 541.64 : 539.199

**ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И ИОННЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ
СОПОЛИМЕРОВ И ИОНОМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков

Рассмотрены изменения свойств сополимеров в зависимости от введения в макроцепь звеньев с карбоксильными и солевыми группами. Основное внимание удалено анализу результатов исследования сополимеров в кислотной и иономерной формах в растворах. Показано определяющее влияние ионных взаимодействий на свойства иономеров в массе и на особенности их гидродинамических и конформационных характеристик. Подчеркнуто различие между водородными и ионными связями в плане их воздействия как на первичное внутрицепочечное упорядочение макромолекул сополимеров указанных типов, так и на процессы межцепочных взаимодействий.

Библиография — 163 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	722
II. Влияние водородных связей на некоторые свойства карбоксилсодержащих сополимеров в массе	723
III. Проявление специфического взаимодействия между карбоксильными группами сополимеров в растворах	725
IV. Влияние ионных взаимодействий на свойства иономеров в массе	731
V. Свойства растворов сополимеров с ионогенными солевыми группами	733

I. ВВЕДЕНИЕ

Одним из достижений в области регулирования свойств полимеров путем модификации их структуры является создание иономеров. Термин «иономеры» впервые был присвоен тройным сополимерам этилена с акриловыми кислотами и их солями¹⁻⁶; в настоящее время это название употребляется и по отношению к другим сополимерам с ионогенными солевыми группами. Уже в первых работах сообщалось о высоких эксплуатационно-технических свойствах иономеров, что привлекло к ним пристальное внимание специалистов во многих странах мира. Результаты широких исследований позволяют говорить о некоторой общности свойств иономеров самых различных классов, обусловленной в первую очередь ионными и полярными взаимодействиями в высокомолекулярной матрице.

Макромолекулы иономеров в твердом состоянии связаны помимо обычных для всех полимеров взаимодействий дисперсионного или дипольного типа еще и ионными связями, которые являются сильнейшими среди известных; необходимо учитывать также наличие водородных связей между COOH-группами. В разбавленных растворах иономеров их конформационные характеристики во многом определяются этими же видами специфических взаимодействий, но уже на внутримолекулярном уровне. Дифференцированно подойти к оценке этих взаимодействий, выявить доминирующие позволит сопоставление свойств карбоксилсодержащих сополимеров (КСС) в кислотной форме и сополимеров с частичной либо полной нейтрализацией карбоксильных

групп ионами металлов (иономеров). Поскольку свойства иономеров в твердом состоянии изучаются в последнее время весьма активно и обзорные работы⁷⁻¹⁶ достаточно полно отражают положение в этой области, основное внимание в данном обзоре уделено результатам исследования КСС и иономеров в растворах.

II. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ В МАССЕ

Специфические свойства твердых карбоксилсодержащих сополимеров и их растворов в значительной степени определяются способностью КСС к образованию водородных связей, за счет которых возникают дополнительные контакты повышенной прочности на внутри- и межмолекулярном уровнях. Наличие развитой системы таких контактов приводит к появлению у КСС в твердом состоянии ряда четко фиксируемых эффектов. Особенности образования и функционирования водородных связей, а также вызываемые ими эффекты, изучаются методами ИК-спектроскопии¹⁷⁻³¹, калориметрии^{18-20, 23, 25, 31}; ценную информацию дает исследование термомеханических^{18-20, 23}, вязко-упругих^{32, 33}, сорбционных^{28, 34, 35} и других свойств КСС.

Подавляющее большинство карбоксильных групп в КСС связано с помощью водородных связей в димерные комплексы; им соответствуют полосы валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ при $1695-1705 \text{ см}^{-1}$ ^{17, 20, 21, 23, 25, 29} и полоса 940 см^{-1} , приписываемая колебаниям внетекущей ОН-группы в димере^{19, 20}. При температурах ниже температуры стеклования T_c , когда отсутствует сегментальное движение цепей, интенсивность полосы свободных карбоксильных групп ($1740-1750 \text{ см}^{-1}$) весьма незначительна^{17, 20, 21, 23, 25, 29}, что свидетельствует о низкой концентрации таких групп в КСС. Однако с ростом температуры наблюдается некоторое увеличение интенсивности полосы поглощения свободных карбоксильных групп, особенно заметное вблизи T_c ^{17, 23, 28, 29}. Разрушение водородных связей в сополимере стирола и метакриловой кислоты (МАК) (85:15) при 120° приводит к появлению перегиба на кривых температурной зависимости интенсивности полос 1745 и 1700 см^{-1} ; этот перегиб соответствует температуре стеклования, регистрируемой при 120°C также методом дифференциального-термического анализа и путем динамических механических измерений²³.

Начальная доля свободных COOH-групп (α) в КСС значительно ниже, чем после проведения цикла нагрев — охлаждение: в области температур выше T_c параметр α принимает равновесное значение, сохраняющееся при охлаждении образца²⁹. Закаливание образующейся при этом структуры приводит к более плотной упаковке макромолекул (росту плотности) сополимера с водородными связями по сравнению с неотожженным образцом^{34, 36}.

Вряд ли разрыв основной массы водородных связей при достижении T_c следует рассматривать только как следствие термолабильности соответствующих сшивок, поскольку в этом случае не наблюдался бы закономерный сдвиг T_c в область более высоких температур с ростом содержания COOH-групп в сополимере^{17-20, 23, 29, 37}. По-видимому, разрыву мостиковых водородных связей кроме температуры как таковой способствует и увеличение теплового движения цепей. Этим же, по-видимому, объясняется зависимость константы равновесия процесса образования Н-связей от концентрации карбоксилсодержащих звеньев в сополимере²⁹. Предположение о том, что водородные связи могут разрываться за счет активного движения макроцепей, согласуется с экс-

периментальными данными^{25, 28} об упрочнении сетки водородных связей между карбоксильными группами в частично нейтрализованных образцах КСС (иономерах), поскольку появление прочных ионных связей уменьшает подвижность цепей. Фиксированное положение карбоксилатных ионов в иономерах приводит к тому, что относительная интенсивность полосы поглощения 1723 см^{-1} (валентные колебания карбоксильных групп, образующих водородные связи с карбоксилатными ионами) остается неизменной даже при температурах $> T_c^{28}$.

Наблюдаемые изменения T_c КСС в зависимости от числа и вида водородных связей согласуются с той точкой зрения, в соответствии с которой переходы (типа T_c) интерпретируются³⁸ просто как следствие уничтожения различного вида межмолекулярных (вторичных) связей в твердом образце полимера.

Водородные связи дают ощутимый вклад в энталпию стеклообразного состояния, причем этот вклад пропорционален содержанию карбоксилодержащих звеньев в сополимере¹⁸. Найденная для различных КСС теплота димеризации карбоксильных групп колеблется от 7,32 до 11,6 ккал/моль^{17, 19–21, 23, 29}, т. е. очень близка к величине, характерной для низкомолекулярных соединений с COOH-группами в неполярных растворителях³⁹. С увеличением степени нейтрализации карбоксильных групп в КСС возрастает²⁵ энталпия остаточных межмолекулярных H-связей ввиду их упрочнения.

Следствием образования мостиковых водородных связей является уменьшение степени кристалличности полиэтилена при введении в него звеньев акриловых кислот^{19, 20, 31, 40}. Кристалличность таких сополимеров линейно понижается с ростом содержания кислоты и достигает нулевого значения при содержании кислотных звеньев более 8–9 мол.%.^{4, 31} Димеризация карбоксильных групп происходит только в аморфных участках сополимера, и таким образом громоздкие кислотные группы исключаются из кристаллической решетки полиэтилена^{19, 20, 31}. Этому способствует также тенденция к самопроизвольной агрегации COOH-групп в такого рода системах³². Определенная несовместимость углеводородных звеньев и звеньев акриловых кислот, обусловленная термодинамическими факторами и усиленная вследствие наличия водородных связей, в наибольшей степени проявляется у привитых сополимеров. Это показано на примере полипропилена с привитыми цепями полиакриловой кислоты в работе⁴¹, где с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии обнаружено наличие двух фаз, свидетельствующих о микрогетерогенном характере структуры сополимера.

Наличие развитой сетки водородных связей затрудняет диффузию паров растворителя в массу сополимера метилметакрилата (ММА) с МАК, причем эти диффузионные затруднения возрастают с ростом содержания звеньев МАК в сополимере, т. е. с увеличением плотности сетки водородных связей^{34, 35}. При этом анализ картины сорбции и десорбции растворителя и наблюдающийся ярко выраженный гистерезис свидетельствуют о перераспределении водородных связей, о значительной перестройке пространственной структуры сетки и об изменении взаимодействия полимер — растворитель при достижении определенной степени набухания полимера. Отжиг образцов приводит к уменьшению сорбционной способности и исчезновению целой кинетической области на изотерме сорбции, что авторы³⁴ рассматривают как критический эффект. Сорбционные характеристики КСС существенно зависят от типа растворителя, от его способности конкурировать за образование водородных связей²⁸.

Уменьшение набухания в бензоле привитых сополимеров натурального каучука с акриловой либо метакриловой кислотами с ростом степени прививки, видимо, тоже можно рассматривать как свидетельство создания у таких сополимеров дополнительных межцепных контактов за счет водородных связей; эта тенденция к уменьшению набухания сильнее выражена у сополимеров с метакриловой кислотой⁴². Различная доля участия COOH-групп в образовании водородных связей в зависимости от природы кислоты обнаружена также (с помощью ИК-спектроскопии) у привитых сополимеров крахмала с акриловой и метакриловой кислотами²⁷. Различие между этими кислотами проявляется также и в том, что увеличение T_g заметнее у привитого сополимера целлюлозы с метакриловой кислотой по сравнению с сополимером с акриловой кислотой⁴³.

Хотя в твердом состоянии у КСС могут одновременно реализоваться и внутри- и межмолекулярные водородные связи, в одних случаях интерпретация экспериментальных данных приводит к выводу о преимущественном образовании межцепных сшивок^{19, 21, 23}, тогда как в других случаях учитывается главным образом наличие внутримолекулярных димерных комплексов^{17, 24}.

III. ПРОЯВЛЕНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КАРБОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ СОПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРАХ

Переход от рассмотрения карбоксилсодержащих сополимеров в твердом состоянии к их разбавленным растворам позволяет оценить свойства изолированной макромолекулы, обусловленные наличием только внутрицепных водородных связей. Эти связи могут образоваться между карбоксильными группами одной и той же макроцепи, между карбоксильной группой и другим мономерным звеном, содержащим акцептор водородной связи (например, в сополимерах MMA с MAK), а также между карбоксильной группой цепи и молекулой растворителя. Однако в концентрированных растворах начинают проявляться и межцепные взаимодействия.

Образование внутримолекулярных водородных связей типа полимер — полимер нехарактерно для поликислот, поскольку они растворяются главным образом в протонных растворителях (вода, спирты и их смеси). Все эти растворители ионизируют карбоксильные группы макроцепи и, кроме того, сами могут образовывать водородные связи типа полимер — растворитель. Наличие одной полосы валентных колебаний C=O при 1710 см^{-1} в ИК-спектре водного раствора полиакриловой кислоты свидетельствует о единственном типе H-связи в этой системе — связи COOH — H₂O⁴⁴. Однако в водно-спиртовом растворе полиметакриловой кислоты с помощью ИК-спектроскопии зафиксировано появление внутрицепных водородных связей⁴⁵.

Для КСС возможно использование органических растворителей с широким диапазоном значений полярности и донорно-акцепторной способности. Варьируя состав растворителя и концентрацию полимера в нем, можно переводить один вид водородных связей в другой и тем самым осуществлять направленное воздействие на структуру КСС в растворе. Наличие водородных связей всех видов изменяет гидродинамические характеристики КСС; поэтому наиболее часто об интенсивности их образования судят на основании данных вискозиметрии, которые в сочетании с результатами изучения КСС в растворах другими методами позволяют получить детальную информацию о механизме

образования и разрыва этих связей и о степени их влияния на конформационные характеристики макромолекул КСС.

Вопрос о возможности сшивания изолированной макромолекулы теоретически рассмотрен Куном и Бальмером⁴⁶, которые пришли к выводу о том, что при образовании внутримолекулярных колец должны уменьшаться размеры макролюбка. Экспериментальные данные по гидродинамическим свойствам КСС с внутрицепными водородными связями подтверждают этот вывод. Интересны в этом отношении сополимеры MMA с МАК⁴⁷⁻⁶¹, в которых звенья МАК способны образовывать контакты повышенной прочности благодаря образованию водородных связей со всеми другими звеньями; оказалось возможным регулировать эффективную плотность таких контактов, меняя либо относительное содержание звеньев МАК в сополимере, либо растворитель. На примере сополимеров MMA — МАК показано⁴⁷⁻⁶¹ наличие в разбавленных растворах внутрицепных селективных взаимодействий вследствие образования водородных связей типа полимер — полимер, приводящих к дополнительному сжатию полимерного клубка в «инертных» растворителях (к этой категории относятся углеводороды, галогенированные углеводороды и другие растворители, которые не могут разрушать водородные связи в сополимере или обладают очень слабой способностью их образовывать с карбоксильными группами КСС. В таких растворителях происходит внутренняя «вулканизация» макромолекул сополимера MMA — МАК за счет образования сетки водородных связей; благодаря этим связям точки контактов удаленных по цепи групп оказываются жестко закрепленными: возникает так называемая «замороженная» конформация.

Разрушение системы таких контактов и переход в состояние обычного гибкого статистического клубка происходит при введении в систему инертный растворитель — сополимер небольшого количества (несколько процентов) активного конкурента за водородные связи, например диметилформамида (ДМФА). Об этом переходе свидетельствуют резкие, скачкообразные изменения гидродинамических характеристик и конформации макромолекул сополимера. Поскольку термодинамическое качество растворителя при низкой концентрации ДМФА в нем практически не меняется, все наблюдающиеся при добавлении ДМФА эффекты обусловлены изменением природы водородных связей (внутрицепные водородные связи типа полимер — полимер полностью превращаются в связи типа полимер — растворитель). Это позволяет говорить об однозначной корреляции между экспериментально определяемыми параметрами (в частности, $[\eta]$) и вероятностью образования прочных внутрицепных контактов за счет водородных связей.

Изучение разбавленных растворов сополимеров MMA — МАК в условиях максимальной реализации процесса образования внутрицепных водородных связей типа полимер — полимер и при разрушении этих связей за счет добавок конкурирующих веществ показывает, что $[\eta]$ сополимеров при введении конкурирующих веществ увеличивается в 2—5 раз и достигает значений характеристической вязкости для полиметилметакрилата равной степени полимеризации⁵¹⁻⁵⁴, либо приближается к значениям $[\eta]$ сополимера в таких растворителях, где образование водородных связей типа полимер — полимер невозможно^{58, 60}. Равенство значений $[\eta]$ и константы Хаггинса для сополимера MMA — МАК и полиметилметакрилата в смеси дихлорэтан + ДМФА свидетельствует о сходстве конформаций макромолекул гомополимера MMA и его сополимера с низким содержанием МАК при ликвидации внутренних макроликов в последнем⁵⁴.

Существенно, что при разрушении внутрицепных водородных связей изменяется и тип гидродинамической гомологии. Для сополимера $\text{MMA} - \text{МАК}$ (содержание МАК 7,6%) в дихлорэтане $[\eta] \sim M^{0.66}$, тогда как при добавлении 5% ДМФА показатель степени a увеличивается до 0,87, т. е. становится почти равным показателю в диоксане ($a = 0,86$)^{58, 60}. Характеристическая вязкость сополимера с высоким содержанием звеньев МАК (34%) в ацетоне практически не зависит от молекулярной массы (величина a близка к нулю)^{55, 56, 58, 59}. Предполагается, что макромолекулы сополимера имеют в ацетоне конформацию сильно «сшитого» водородными связями квазисплошного клубка, разрушение которых за счет добавления ДМФА приводит к росту a до величины 0,26⁵⁹. Полученные данные иллюстрируют сильную зависимость конформации клубка от природы водородных связей.

Эффективность образования контактов, обусловленных водородными связями, определяется в первую очередь числом звеньев МАК в макромолекуле сополимера и зависит таким образом как от состава сополимера, так и от его степени полимеризации^{62, 63}. Следствием этого является (для данного растворителя) прогрессирующее с ростом молекулярной массы и содержания МАК «сжатие» клубков сополимера $\text{MMA} - \text{МАК}$ ⁵³. Критическая концентрация ДМФА, при которой достигается разрушение сетки внутрицепных водородных связей и $[\eta]$ сополимера приближается к $[\eta]$ полиметилметакрилата, зависит только от содержания МАК в сополимере, но не зависит от его молекулярной массы. Поэтому сжатие клубков за счет водородных связей пропорционально количеству звеньев МАК в сополимере и обратно пропорционально концентрации ДМФА в растворителе^{57, 61}.

При прочих равных условиях эффективность образования водородных связей определяется также способом распределения звеньев, т. е. микроструктурой цепи сополимера⁶². Наблюдается заметное различие у сополимеров $\text{MMA} - \text{МАК}$ одинакового состава, но полученных разными способами: омылением полиметилметакрилата (статистическое распределение звеньев МАК) или радикальной сополимеризацией (отклонение от строгого статистического распределения за счет большей сгруппированности звеньев МАК в диады, триады и т. д.). В первом случае сжатие клубков выше из-за большей плотности сшивок, обусловленных водородными связями^{57, 61, 64}.

Поскольку сжатие макроклубка КСС зависит от степени полимеризации, форма клубков в значительной мере определяется молекулярной массой. Стого говоря, даже фракции композиционно-однородного КСС нельзя рассматривать как полимер-гомологический ряд в условиях проявления внутрицепных избирательных взаимодействий, поскольку соотношение между димерной и мономерной формами карбоксильных групп будет определяться (при прочих равных условиях) молекулярной массой фракции. Иными словами, можно считать, что фракции как бы отличаются по составу. В этом случае более эффективное образование водородных связей с ростом молекулярной массы будет способствовать аномальному уменьшению показателя степени a в уравнении $[\eta] = KM^a$; разрыв внутрицепных Н-связей за счет небольших добавок протоноакцептора нормализует этот показатель. Указанные изменения величины a нельзя объяснить улучшением или ухудшением термодинамического качества растворителя. Поэтому необходимо учитывать условный характер результатов оценки параметров уравнений типа Марка — Куна — Хаувинка (для любых гидродинамических свойств) и значений невозмущенных размеров КСС, полученных по методу Штокмайера —

Фиксмана, при наличии в сополимере внутрицепных селективных взаимодействий^{57, 61}.

Помимо сополимеров ММА — МАК наличие внутрицепных сшивок за счет водородных связей и их влияние на гидродинамические характеристики установлено и для других КСС различного состава на основе акриловой^{58, 65—72} и метакриловой^{71, 73—75} кислот, монобутилитацата^{76—80}. При исследованиях применялись различные инертные растворители (толуол, ксиол, хлорбензол, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бромоформ и др.); в качестве конкурирующих добавок помимо ДМФА использовались и другие соединения, способные к образованию водородных связей типа полимер — растворитель (уксусная и метакриловая кислоты, метанол, диоксан, тетрагидрофуран, диметилсульфоксид, амины и др.). Полученные экспериментальные данные не противоречат закономерностям, которые установлены для сополимеров ММА — МАК, хотя в каждом конкретном случае могут проявляться те или иные особенности изучаемой системы. Прежде всего это связано с протонно-акцепторной активностью второго компонента растворителя, т. е. с его способностью конкурировать с полимерными звеньями при образовании водородных связей. Механизм же разрыва внутрицепных водородных связей, по-видимому, во всех случаях аналогичен и обусловлен главным образом предпочтительной сольватацией карбоксильных групп конкурирующими добавками.

В противоположность сополимерам ММА — МАК, для которых характерно образование внутрицепных водородных связей двух типов, сополимеры стирола и акриловых кислот позволяют изучать в наиболее «чистом» виде водородные связи между карбоксильными группами, хотя для таких систем и обнаружено наличие слабой водородной связи между группой COOH и π-электронами фенильного кольца⁷¹. При этом, как показывает изучение сополимеров 4-винилбензойной (I), акриловой (II) и метакриловой (III) кислот со стиролом (IV) в четыреххлористом углероде, количество связей этого типа возрастает в ряду сополимеров (I) — (IV), (II) — (IV), (III) — (IV)⁷¹.

Помимо влияния конкурирующих добавок изучено также влияние температуры на внутримолекулярные сшивки, обусловленные водородными связями у КСС в инертных растворителях. Установлено, что величина характеристической вязкости (которую в данном случае можно рассматривать как меру интенсивности внутрицепных прочных контактов между карбоксильными группами) остается практически неизменной в широком интервале температур, вплоть до 70—110° С^{53, 54, 58, 60, 73, 80}; при этом не изменяется и постоянная Хаггинса. Постоянство $[\eta]$ в указанном диапазоне температур авторы объясняют высокой энергией Н-связей, превосходящей энергию теплового движения звеньев цепи; косвенным образом этот факт свидетельствует о внутримолекулярном структурировании^{58, 60}. Поскольку для модельного низкомолекулярного аналога (изомасляная кислота, т. е. гидрированная МАК) характерна значительная температурная зависимость степени распада водородных связей⁷³, можно говорить о том, что цепное строение макромолекул КСС вносит специфические черты в механизм образования и распада этих связей. Предполагается⁷³, что равновесие между свободными и связанными COOH-группами в растворах КСС определяется не общей концентрацией активных групп в растворе, как в случае гидрированной МАК, а их эффективной концентрацией внутри макромолекулярного клубка. Данные о независимости числа внутрицепных водородных связей от температуры в растворах КСС согласуются с результатами изучения этих сополимеров в твердом состоянии; вся совокупность полу-

ченных данных подтверждает вывод о достаточно высокой энергии водородных связей типа полимер — полимер.

Представляет интерес вопрос о влиянии концентрации КСС в растворе на характер образующихся водородных связей. Данные ИК-спектроскопии показывают^{73, 74}, что для растворов сополимера стирол — МАК (3,1 вес.% МАК) в толуоле и четыреххлористом углероде при концентрациях КСС вплоть до 5% наблюдаются только внутрицепные Н-связи; при этом свободные карбоксильные группы составляют 11%, а остальные образуют димеры⁷⁴. На малую вероятность межмолекулярной ассоциации макромолекул сополимера моно- и дибутилитацоната за счет водородных связей указывают данные ИК-спектроскопии и осмометрии в разбавленных растворах⁸⁰. Линейный характер изменения приведенной вязкости с концентрацией КСС вплоть до 2,5% свидетельствует об отсутствии межцепной ассоциации макромолекул сополимера стирола и МАК (2—5% МАК) в бензоле⁸¹.

Отсутствие межцепной ассоциации макромолекул КСС в разбавленных растворах имеет существенное значение в связи с проблемой определения молекулярной массы КСС. Необходимо учитывать диапазон значений молекулярных масс: установлено⁸², что ассоциация молекул полистирола, содержащего концевые карбоксильные группы, наблюдается в толуоле для низкомолекулярных образцов ($3 \cdot 10^4$); более высокомолекулярные образцы в разбавленном растворе уж не образуют таких ассоциатов ввиду снижения вероятности контактов между COOH-группами, принадлежащими разным макромолекулам. Ситуация меняется при повышении концентрации раствора КСС. При переходе от очень разбавленного раствора КСС в инертном растворителе к концентрированному выявлены⁸³ три различные концентрационные области 1) в системе находятся отдельные макромолекулы и небольшие ассоциаты (разбавленные растворы); 2) в равновесии с ассоциатами и отдельными макромолекулами существует неполная флюктуационная сетка, образованная межцепными водородными связями с конечным временем жизни (умеренно концентрированные растворы); 3) имеется флюктуационная сетка, включающая все присутствующие макромолекулы (концентрированные растворы). Существенное различие между этими областями проявляется в том, что введение протоноакцептора в разбавленные растворы приводит к разрыву внутрицепных водородных связей и к увеличению приведенной либо характеристической вязкости растворов КСС, тогда как во второй и третьей концентрационных областях при добавлении протоноакцептора наблюдается⁶⁹ снижение вязкости раствора КСС, поскольку вязкость этих растворов в первую очередь определяется межцепными контактами, а протоноакцептор разрушает те из них, которые обусловлены водородными связями. В отсутствие протоноакцептора возможно даже гелеобразование⁸⁴.

Исследование концентрационной зависимости ньютоновской вязкости растворов сополимера стирол — акриловая кислота (4% АК) в условиях максимальной (толуол) и минимальной (толуол + 20% ДМФА) реализации водородных связей позволило выявить⁶⁹ значения концентраций, которые характеризуют критические условия перехода от разбавленного раствора к умеренно концентрированному ($c'_{\text{крит}}$) и от умеренно концентрированного к концентрированному ($c_{\text{крит}}$). При концентрации $c'_{\text{крит}}$ начинается создание пространственной сетки из водородных связей в растворе КСС, которое при концентрации $c_{\text{крит}}$ завершается. Для упомянутого сополимера (степень полимеризации $2,5 \cdot 10^3$) найдено, что в толуоле $c'_{\text{крит}} = 4,36$ и $c_{\text{крит}} = 6,9 \text{ г/дл}$, а в толуоле, содер-

жащем 20% ДМФА, эти концентрации составляют 2,08 и 12,9 г/дл соответственно.

Приведенные данные показывают, что переходная область, в которой начинается и завершается создание полной пространственной сетки во всем объеме раствора, существенно расширяется в условиях минимальной реализации водородных связей типа полимер — полимер, тогда как в толуоле этот процесс происходит в довольно узком диапазоне концентраций. Максимальное разрушение внутрицепенных водородных связей между карбоксильными группами способствует разворачиванию клубка; вследствие этого сетка межцепных связей у сополимера в смеси толуол + ДМФА начинает возникать при более низких значениях c' крит., чем в чистом толуоле, вследствие большей вероятности образования межцепных контактов. Вероятность образования таких контактов возрастает также с ростом молекулярной массы КСС, что способствует снижению обеих критических концентраций⁶⁹. Таким образом, именно возникновение сетки водородных связей определяет условия перехода из одной концентрационной области в другую.

Исследование реологических свойств растворов сополимеров ММА — МАК позволило установить, что способность к образованию межцепных водородных связей является основной причиной целого ряда, наблюдающихся эффектов. Так, флуктуационная сетка межцепных водородных связей затрудняет разрушение структуры раствора КСС в инертном растворителе и вызывает антитиксотропное ее упрочнение как в условиях простого сдвига, так и при сложных (преимущественно продольных) деформациях течения^{49, 51, 52, 54, 63, 83}. При создании такой пространственной сетки затрудняется переход из одного термодинамически равновесного состояния в другое, существенно увеличивается время релаксации τ_0 ^{63, 85}. Как результат этого же эффекта структурирования рассматривается^{62, 69, 83, 85–88} и появление избыточной теплоты активации вязкого течения растворов КСС, причем прирост теплоты активации ΔU зависит как от содержания карбоксильных групп в сополимере (значение U растет пропорционально логарифму мольного содержания звеньев МАК^{83, 87, 88}), так и от наличия в инертном растворителе добавок протоноакцептора. Экспериментальные данные свидетельствуют об однозначной корреляции между теплотой активации вязкого течения и плотностью эффективных межцепных контактов, обусловленных водородными связями, что позволяет рассматривать величину U в области умеренно концентрированных растворов КСС как меру плотности формирующейся пространственной флуктуационной сетки⁶². Для достаточно разбавленных растворов наблюдается резкое увеличение U с концентрацией, однако создание полной сетки водородных связей во всем объеме концентрированного раствора приводит к тому, что величина U асимптотически приближается к некоторому постоянному (для данной молекулярной массы и данного состава сополимера) значению и практически не зависит от концентрации сополимера в инертном растворителе при $c > c_{\text{крит.}}$ ^{69, 83, 87, 88}. Чем выше молекулярная масса сополимера и мольное содержание звеньев МАК в нем, тем ниже та критическая концентрация, после достижения которой значение U становится постоянным. Как полагают⁸⁷, независимость U от c в этой области концентраций согласуется с представлениями о том, что при достаточно большом числе узлов связей (контактов) U не зависит для данного полимера от числа узлов, а зависит только от их природы⁸⁹.

Как и в случае разбавленных растворов, введение небольшого количества протоноакцептора в инертный растворитель приводит к разру-

шению у КСС водородных связей типа полимер — полимер и в значительной степени ослабляет либо полностью снимает упомянутые выше эффекты, что подтверждает их обусловленность межцепными селективными взаимодействиями между группами, способными к образованию водородной связи.

Аналогичные закономерности, обусловленные наличием межцепных контактов повышенной прочности, выявлены и при исследовании вязкостных и релаксационных свойств растворов полиметакриловой кислоты в метаноле, этаноле и этиленгликоле в области концентраций 9—20%⁹⁰. В данном случае двухатомный спирт выступает в качестве сшивающего агента, образуя мостики между макроцепями за счет водородных связей. Это приводит к тому, что значения «релаксационной вязкости» и длительности начального периода релаксации напряжения растворов полиметакриловой кислоты в этиленгликоле приблизительно на три порядка выше, чем в одноатомных спиртах при одной и той же концентрации полимера.

Данные о зависимости целого ряда характеристик растворов КСС от концентрации в широком диапазоне последней указывают на то, что в качестве критерия разбавленности либо концентрированности реального раствора КСС его концентрация как таковая служить не может, поскольку границы существования растворов с наличием и отсутствием межцепных контактов повышенной прочности не абсолютны, подвижны и определяются в первую очередь составом сополимера, его молекулярной массой, а также способностью растворителя конкурировать с полимером за образование водородных связей. Для КСС с их способностью к селективным взаимодействиям только анализ свойств конкретной системы может дать ответ на вопрос, изолированы ли в данном растворе макромолекулы друг от друга или между ними имеются определенного рода контакты вплоть до возникновения полной флюктуационной сетки во всем объеме системы⁸⁸.

IV. ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ИОНОМЕРОВ В МАССЕ

Нейтрализация части карбоксильных групп у КСС ионами металлов различной валентности приводит к обогащению спектра возможных видов селективных взаимодействий и, как следствие этого, к появлению ряда специфических свойств у таких сополимеров (иономеров) и в твердом состоянии и в растворах.

Водородная связь объединяет только две функциональные группы ($n=2$) макроцепей, тогда как электростатические силы, обладающие к тому же дальнодействием, могут приводить к формированию достаточно крупных ионных ассоциатов ($n \geq 2$). Предпочтительность взаимодействий солевых групп между собой в иономерах обусловлена также их определенной несовместимостью с углеводородными звеньями цепи. Существование ионных скоплений — кластеров и мультиплетов — в массе иономера было обосновано теоретически⁹¹; концепция кластерообразования лежит в основе интерпретации большинства экспериментальных данных последних лет, полученных при изучении иономеров в твердом состоянии. В первом приближении можно считать, что уменьшение сегментальной подвижности вследствие сильных ионных взаимодействий является основной причиной увеличения механических модулей и уменьшения эластичности иономеров по сравнению с соответствующими карбоксилсодержащими сополимерами^{15, 32, 33, 92}.

Замена кислотных групп на солевые существенно замедляет кристаллизацию вплоть до полного ее исчезновения у сополимеров этилена с акриловыми кислотами^{4, 5, 31, 93}, причем наиболее сильно влияние нейтрализации карбоксильных групп на кинетику кристаллизации проявляется у сополимеров, содержащих 1—7 мол. % кислоты. Внутренние структурные перестройки за счет ионного сшивания приводят к заметному увеличению T_c иономеров (в определенном диапазоне концентрации ионов) по сравнению с КСС^{7—9, 11, 12, 14, 15, 25, 94—101}; при этом у иономеров наблюдаются и дополнительные переходы. При обсуждении вопросов, касающихся влияния ионных сшивок на температуры переходов, необходимо учитывать следующее. В отличие от ковалентных сшивок, положение которых в образце строго фиксировано, ионные сшивки в иономерах обладают определенной подвижностью за счет способности катионов к миграции в массе образца. Результаты исследования смеси сополимера этилена с акриловой кислотой и его иономера со степенью нейтрализации 70%⁹² показывают, что в подобных смесях богатые ионами области действуют как доноры ионов для всей системы, которая становится по своим свойствам идентичной иономерному образцу со степенью нейтрализации 35%.

Увеличение сегментальной подвижности цепей с ростом температуры обеспечивает и большие возможности для перераспределения ионных сшивок в массе образца. Не исключено, что при достижении T_c и T_t происходит разрушение одного вида ионных ассоциатов (иначе бы образец не размягчался и не переходил в текучее состояние) и возникновение нового вида ионных скоплений; при этом появлению таких ионных неоднородностей будет противодействовать энтропийный фактор. Поскольку величина кулоновского взаимодействия не зависит от температуры, те или иные виды ионных ассоциатов будут проявлять себя в образце иономера при любой температуре. Данные ИК-спектров иономеров различного строения позволяют предполагать^{102, 103} существование целого набора ионных ассоциатов различного строения, относительное содержание которых меняется с изменением температуры.

Температуры переходов в иономерах в значительной степени определяются содержанием кислотных групп в сополимере и степенью их нейтрализации⁹⁷; в некоторых случаях ионные сшивки так прочны, что не разрушаются даже при нагревании до $\sim 400^\circ\text{C}$ (натриевые иономеры с высокой степенью нейтрализации на основе привитых сополимеров этилена и малеинового ангидрида). В этой же работе⁹⁷ показано, что природа катиона также оказывает влияние на температуры переходов: при одинаковой степени нейтрализации значения температур размягчения и текучести (T_p и T_t) для натриевых иономеров на основе статистических сополимеров стирола и МАК (8:2) больше, чем T_p и T_t для сополимеров, нейтрализованных ионами рубидия. Таким образом, более прочной ионной сшивке катионом Na^+ , обладающим меньшим, чем катион Rb^+ , ионным радиусом, соответствуют более высокие температуры переходов натриевых иономеров.

Для солей полиакриловой кислоты установлено¹⁰⁴, что $T_c = 730 (q/r) - 67$, где q — величина заряда катиона, r — среднее расстояние между центрами зарядов катиона и аниона. Подобная корреляция между T_c и (q/r) является общей для ионогенных полимеров и подтверждает зависимость температуры переходов от электростатических взаимодействий в иономерах. Как показывает анализ имеющихся данных¹¹, не исключено, что наблюдаемые изменения температур переходов обусловлены возможностью реализации у иономеров совершенно иного механизма течения по сравнению с сегментальным перемещением, имею-

щим место в обычных углеводородных полимерах. Своеобразный характер ионных сшивок приводит к тому, что иономеры при низких температурах ведут себя как сшитые полимерные материалы, а при повышенных — могут плавиться¹⁵.

Наличие между макроцепями иономеров дополнительных контактов повышенной прочности за счет ионных взаимодействий приводит к изменению кинетических и термодинамических параметров процесса сорбции паров растворителей. Нейтрализованные образцы КСС, сшитых дивинилбензолом, имеют заметно более низкие коэффициенты набухания, чем тот же сополимер в кислотной форме¹⁰⁶, причем введение в систему мочевины — активного разрушителя водородных связей — сопровождается ростом набухания образца и в частично нейтрализованной форме. С увеличением степени нейтрализации карбоксильных групп в иономере повышается устойчивость системы к действию растворителя, способного конкурировать с полимером при образовании водородных связей, о чем свидетельствует уменьшение скорости установления сорбционного равновесия, уменьшение коэффициента диффузии растворителя и соответственно увеличение энергии активации этого процесса^{28, 106}. При переходе к существенно нейтральному растворителю (толуолу) обнаружено²⁸, что количество сорбированного растворителя (в состоянии равновесия) у сополимера стирола с акриловой кислотой (3,9% АК) проходит через минимум и максимум при степенях нейтрализации (α), равных 5—15% и 50% соответственно. Авторы²⁸ полагают, что повышение устойчивости структуры к действию растворителя в области $\alpha=5-15\%$ обусловлено усилением имеющейся флюктуационной сетки водородных связей за счет дополнительных взаимодействий солевых групп. Однако в области $\alpha=25-50\%$ происходит «инверсия сеток»: переход от водородных связей к решетке ионных кластеров. Несовершенство сетки в этой переходной области приводит к ослаблению межцепных взаимодействий в иономере, что и фиксируется в эксперименте как увеличение сорбции толуола. При $\alpha>50\%$ формируется своего рода каркас кластеров из ионов металла, существенно стабилизирующий структуру иономера.

Таким образом, сопоставление некоторых характеристик КСС и их иономеров показывает, что эффекты, обусловленные введением звеньев с карбоксильными группами в углеводородную полимерную цепь, заметно изменяются при частичной нейтрализации этих групп ионами металлов. Особенности свойств таких сложных полимерных образований как иономеры во многом обусловлены суперпозицией влияний водородных связей и ионных взаимодействий, соотношение между которыми определяется степенью нейтрализации.

V. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СОПОЛИМЕРОВ С ИОНОГЕННЫМИ СОЛЕВЫМИ ГРУППАМИ

Если физико-механические свойства иономеров в конденсированном состоянии изучаются достаточно активно, то исследования конформационных превращений и поведения иономеров в растворах не столь многочисленны. Тем не менее с достаточной определенностью выявлены некоторые общие закономерности изменения конформационных параметров изолированных макромолекул КСС при замене протонов карбоксильных групп ионами различных металлов. Появление солевых групп приводит к резким изменениям внутрицепных взаимодействий, об интенсивности которых в разбавленных растворах судят главным образом по величине вязкости (характеристической либо приведенной). Первостепенное влия-

ние на эти взаимодействия оказывает полярность растворителя, его способность вызывать диссоциацию солевых групп.

Существенным является то, что в отличие от нейтрализованных гомополикислот иономеры (в зависимости от их состава) можно изучать в растворителях с широким диапазоном диэлектрической проницаемости, хотя для некоторых из них не удается подобрать органический растворитель. Плохая растворимость иономеров обусловлена экстремальной дифильностью их макромолекул, сочетанием в одной цепи неполярных (углеводородных) звеньев и звеньев с солевыми группами. В связи с этим для иономеров невозможно подобрать такой растворитель, который обладал бы одинаковым или хотя бы близким термодинамическим сродством к обоим типам звеньев. Наличие межцепных узлов связей в виде ионных мультиплетов и кластеров придает иономерам высокую масло- и бензостойкость, поскольку действие органических продуктов с низкой диэлектрической проницаемостью не может привести к разрыву межцепных ионных связей.

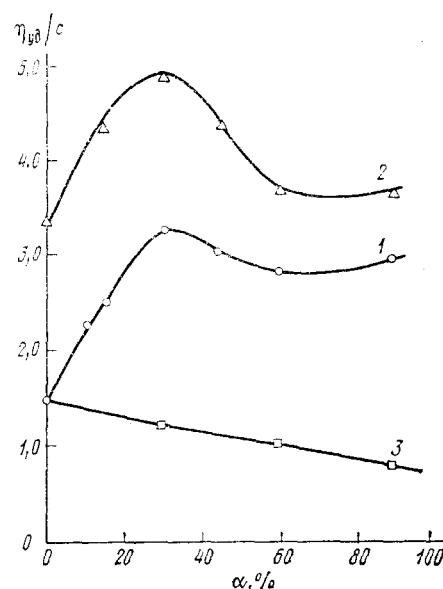
Однако те же факторы, которые обеспечивают замечательные физико-механические свойства иономеров (в том числе и стойкость к действию растворителей), осложняют их изучение в растворах. Прежде всего, очень сильно затрудняется подбор растворителя и, что самое существенное, при изучении данного иономера обычно невозможно использовать широкий набор различных растворителей. Другая сложность, касающаяся уже интерпретации данных, полученных при изучении свойств растворов иономеров, обусловлена тем, что если водородные связи типа полимер — полимер можно полностью уничтожить специальным подбором растворителя, то электростатические взаимодействия в растворах иономеров существуют всегда. Меняя природу растворителя, вводя в него различные добавки, можно изменить только интенсивность этих взаимодействий (как за счет изменения диэлектрической проницаемости среды, так и за счет сольватации ионных частиц). В растворах иономеров в принципе могут проявляться разнообразные виды внутри- и межмолекулярных взаимодействий (диполь-дипольные, диполь-ионные, ионные, водородные связи). Реальная возможность проявления и интенсивность тех или иных взаимодействий определяются конкретной природой иономера и растворителя.

При вискозиметрическом изучении в ДМФА ($\epsilon=36$) отмечено^{75, 107-110} проявление полиэлектролитного набухания у макромолекул натриевых иономеров на основе сополимеров метакриловой кислоты, причем замена кислотных групп на солевые приводит к росту ионогенной способности в области разбавленных растворов. Однако с повышением концентрации раствора (до 6%) происходит значительное снижение степени ионизации¹⁰⁸. Почти полная диссоциация солевых групп с одновалентным катионом в иономерах на основе сополимера ММА — МАК (растворитель — ДМФА) доказана и электрохимическими методами¹¹¹⁻¹¹³. Ионы двухвалентных металлов настолько интенсивно взаимодействуют с карбоксильными группами цепи иономера, что проявление полиэлектролитного эффекта как правило не отмечается даже в растворителях с достаточно высокой полярностью^{75, 114, 115}. Исследование электролитического переноса в подобных системах также подтверждает практически полное отсутствие диссоциации солевых групп макроцепи, тогда как мономерные соли щелочно-земельных металлов метакриловой кислоты в среде ДМФА диссоциируют^{111, 116}.

Макромолекулы иономеров на основе акриловых кислот, содержащие ионы одновалентных металлов, в полярных растворителях претерпевают в ходе ионизации конформационный переход^{75, 117}. Первоначаль-

ное увеличение приведенной вязкости (рис. 1) свидетельствует о последовательном разворачивании полиэлектролитного клубка при увеличении числа ионогенных солевых групп; последующий спад η_{sp}/c обусловлен сильным связыванием противоионов натрия и, как следствие этого, уменьшением эффективного числа зарядов на цепи. Начало конформационного перехода определяется содержанием непредельной кислоты в сополимере. Наличие конформационного перехода подтверждается и данными потенциометрического титрования¹¹⁷. Сопоставление

Рис. 1. Зависимости приведенной вязкости ($c=0,3\%$) от степени нейтрализации иономеров на основе сополимера стирола и метакриловой кислоты: 1 — Na-иономеры в ДМФА; 2 — Na-иономеры в ДМФА + 2% воды; 3 — Zn-иономеры в ДМФА⁷⁵



вискозиметрического поведения Na- и Zn-иономеров на основе сополимера стирола и МАК (8:2) в одном и том же растворителе показывает (рис. 1), что у Zn-иономеров конформационного перехода нет. Это служит еще одним доказательством различия ионизационно-диссоциативных процессов у солевых метакрилатных групп иономеров в полярном растворителе в зависимости от природы металла.

При использовании такого высокополярного растворителя как формамид ($\epsilon=109$) наблюдается резкое увеличение приведенной вязкости натриевого иономера (степень нейтрализации $\alpha=0,8$) по сравнению с соответствующим сополимером этилакрилата и акриловой кислоты в кислотной форме¹¹⁸. Таким образом, в среде с достаточно высокой диэлектрической проницаемостью макромолекулы иономеров с одновалентными катионами обнаруживают свойственные полиэлектролитам особенности гидродинамических и электрохимических характеристик.

Однако больший интерес представляет исследование растворов иономеров в слабополярных растворителях. Среда с низкой диэлектрической проницаемостью в определенной степени имитирует окружение макромолекулы иономера в массе; кроме того, неполярные растворители в большинстве случаев очень слабо сольватируют ионные частицы. Поэтому в таких средах максимально близко воспроизводятся условия электростатических взаимодействий, имеющие место у иономеров в твердом состоянии и приводящие к формированию ионных ассоциатов. Это обеспечивает прямую связь результатов исследования иономеров в слабополярных растворах с данными их изучения в конденсированном со-

стоянии. Переход к существенно неполярным растворителям означает прежде всего ухудшение растворимости солевых звеньев иономеров и усиление электростатических взаимодействий. Такие растворители обладают слабой диссоциирующей способностью; при $\epsilon < 10 \div 15$ диссоциация растворенного вещества практически не имеет места и в растворе отсутствуют свободные ионы. Для сред с низкой диэлектрической проницаемостью характерна тенденция к формированию сложных ионных образований, таких, как ионные пары, тройники, квадруполи и другие агрегаты более высокого порядка¹¹⁹. Чем менее полярен растворитель, тем

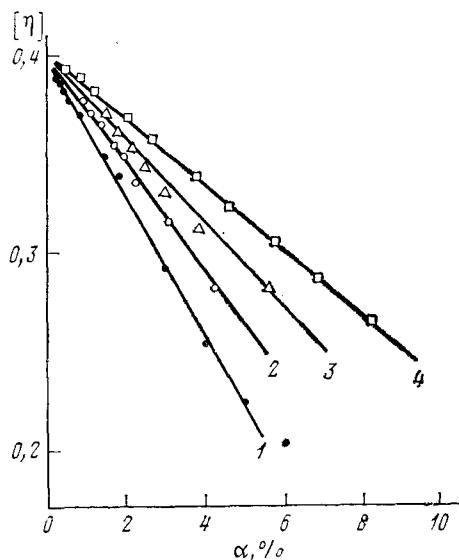


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость характеристической вязкости в *n*-октаноле от степени нейтрализации Na-иономеров (1), K-иономеров (2), Cs-иономеров (3) и Ca-иономеров (4) на основе чередующегося сополимера малеиновой кислоты и гексадецилвинилового эфира¹²²

Рис. 3. Зависимость характеристической вязкости в ДМФА + 0,05 N NaI от степени нейтрализации Rb-иономеров (1), Na-иономеров (2), Ca-иономеров (3) и Zn-иономеров (4) на основе сополимера стирола и метакриловой кислоты⁷⁵

Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости в тетрагидрофuranе от степени нейтрализации Na-иономеров (1), Rb-иономеров (2), Zn-иономеров (3) и Ca-иономеров (4) на основе сополимера стирола и метакриловой кислоты⁷⁵

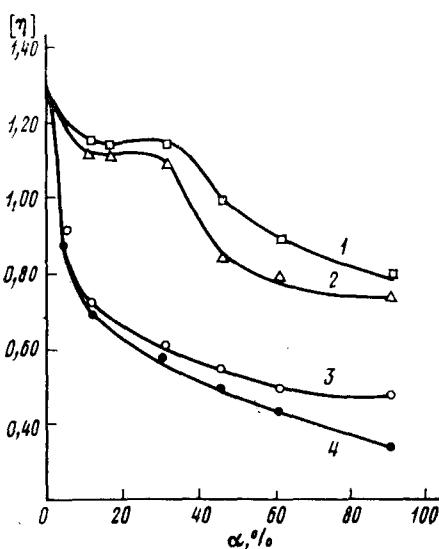


Рис. 3

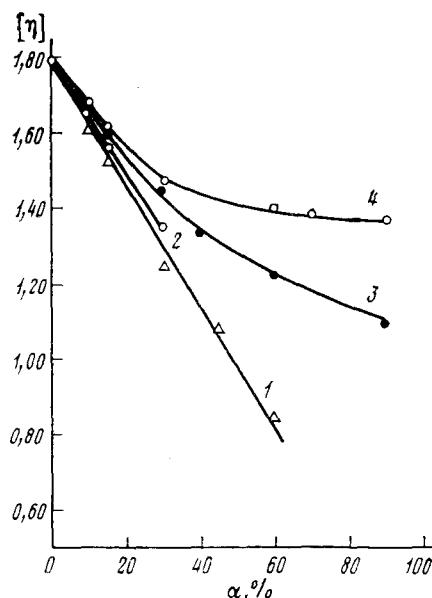


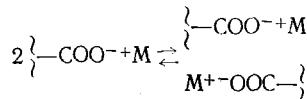
Рис. 4

больше вероятность существования в нем контактных ионных пар. Все эти факторы в целом приводят к ряду особенностей гидродинамических свойств и конформации макромолекул иономеров в таких растворителях.

Судя по экспериментальным данным^{66, 67, 70, 72, 75, 81, 115, 120-124}, полученным при использовании неполярных растворителей или в условиях давленной диссоциации, во всех случаях высокая степень нейтрализации карбоксильных групп в КСС ионами металлов сопровождается сжатием макромолекулярного клубка, о чем свидетельствует снижение характеристической (либо удельной и приведенной при низкой концентрации) вязкости и рост коэффициентов диффузии иономеров по сравнению с соответствующими сополимерами в кислотной форме. Проявление полизелектролитного набухания у иономеров в данном случае не отмечается. Сжатие клубка увеличивается с ростом числа ионогенных солевых групп в макроцепи (рис. 2-4). Антибатно величине $[\eta]$ меняется константа Хаггинса при росте степени нейтрализации карбоксильных групп⁶⁶. Хотя конформация макромолекул иономеров в разбавленном растворе определяется конкурирующим воздействием различных по природе сил, эксперимент свидетельствует о том, что в данном случае доминируют силы, стягивающие макромолекулярный клубок. Возникает вопрос о том, какова их природа.

Уменьшение размеров клубка, его сжатие связано прежде всего с ухудшением термодинамического качества растворителя (неполярные растворители не растворяют соли акриловых кислот). Об этом свидетельствует и рост константы Хаггинса при переходе от сополимера в кислотной форме к иономеру. Термодинамический фактор, способствующий внутрицепной агрегации солевых групп иономера, усиливается за счет электростатических сил взаимодействия между возникающими ионными парами (при этом весьма существенно то, что кулоновские силы являются силами дальнодействия). Вискозиметрические характеристики иономеров, содержащих катионы различных металлов, служат наиболее убедительным доказательством первостепенного влияния ионных взаимодействий на конформационные характеристики их макромолекул. Если бы уменьшение $[\eta]$ было обусловлено только ухудшением термодинамического качества растворителя, то не было бы такой четкой зависимости $[\eta]$ от природы введенного в сополимер катиона (см. рис. 4-5, а также работы^{81, 107, 110, 112, 115, 121}). Увеличение радиуса катиона приводит к ослаблению ионных взаимодействий, способствующих сжатию клубка. В соответствии с этим большую характеристическую вязкость имеют иономеры с большим радиусом введенного в них катиона при одной и той же величине его заряда.

Совместное действие термодинамического фактора и сил электростатических взаимодействий приводит к формированию и стабилизации ионных ассоциатов различной степени сложности, которые можно рассматривать как прочные внутрицепные узлы связей у иономеров в разбавленных растворах (отсутствие межцепных ионных взаимодействий в этих условиях подтверждается равенством молекулярных масс КСС до и после нейтрализации^{75, 81, 123}). При этом в простейшем случае происходит образование ионного квадруполя⁸¹:



Такая внутрицепная «сшивка» за счет взаимодействия двух ионных пар по своему воздействию на размеры клубка в принципе не отличается от

шивки за счет образования димерной водородной связи между карбоксильными группами. Однако экспериментальные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие между солевыми группами иономеров в среде неполярных растворителей оказывает более эффективное влияние на сжатие изолированного клубка, чем водородные связи^{70, 72, 81}. В случае водородных связей число сшитых звеньев равно двум. Для натриевого иономера на основе сополимера стирола и акриловой кислоты (1,74 % АК) с помощью данных ИК-спектроскопии и вискозиметрии найдено среднее число ионных пар в ионном ассоциате, равное четырем^{70, 72}.

Совокупность полученных данных по разбавленным растворам натриевых иономеров на основе статистических сополимеров стирол — МАК различного состава позволяет говорить о том, что особенности гидродинамического поведения и конформации макромолекул иономеров обусловлены образованием достаточно крупных ионных ассоциатов, которые могут проявлять себя как дисперсная внутримолекулярная микрофаза^{124, 125}. Подобное явление микровысаживания со всеми вытекающими отсюда последствиями характерно только для блоксополимеров в селективных растворителях^{126—130}. Обнаруженная специфическая особенность иономеров со статистическим распределением звеньев по цепи позволяет рассматривать их в растворе как псевдоблоксополимеры. Внутримолекулярная агрегация ионных пар не сопровождается разрывом межатомных связей и изменением последовательности чередования звеньев, т. е. первичная структура цепи статистического сополимера сохраняется. Возникающая при этом вторичная структура придает макромолекулам иономеров более сложную по сравнению со статистическим клубком конформацию.

Необходимо учесть, что повышенная сгруппированность звеньев с солевыми группами в макроцепи иономера является фактором, способствующим росту локального электростатического потенциала, усиленному связыванию катионов металла и формированию ионных ассоциатов таких размеров, что они уже начинают проявлять себя как гетерогенная микрофаза. В качестве примера влияния способа распределения солевых групп в цепи на интенсивность связывания противоионов можно сослаться на работу¹³¹, в которой показано, что при одном и том же соотношении мономеров водные растворы натриевых солей сополимера метилакрилата и акриловой кислоты со сгруппированными по цепи солевыми звеньями имеют более низкую вязкость, чем растворы сополимера с равномерным (статистическим) распределением звеньев акрилата натрия. Таким образом, даже в водном растворе сгруппированность солевых звеньев способствует усилиению связывания противоионов и сжатию клубка; в неполярной среде все эти процессы дополнитель но усилены из-за несовместимости солевых групп с растворителем.

В этом отношении водородные связи в КСС проявляют себя противоположным образом^{57, 61, 64}. Большая сгруппированность в макроцепи звеньев непредельной кислоты (либо ее соли) приводит к ослаблению влияния водородных связей и к усилиению влияния ионных взаимодействий на размеры и структуру макрoclубка в инертном неполярном растворителе. Водородные и ионные связи могут оказаться сопоставимыми по силе воздействия на внутреннюю структуру клубка при наличии в цепи сополимера небольшого количества статистически распределенных звеньев непредельной кислоты или ее соли: в этом случае и те и другие взаимодействия будут в основном парными (образование крупных ионных ассоциатов маловероятно), и характеристическая вязкость

растворов таких сополимеров в кислотной и иономерной форме практически совпадает^{66, 67, 69}.

Можно считать, что селективные взаимодействия солевых групп между собой, образование ионных ассоциатов и их выделение в виде микрофазы происходит в растворах иономеров по тем же причинам, что и в массе иономера (несовместимость солевых групп с углеводородной частью цепи, электростатические взаимодействия). Однако в растворах формированию ионных ассоциатов способствует также термодинамическая несовместимость солевых звеньев с обычно используемыми для иономеров слабополярными растворителями. Наличие микрофазы в виде ионных ассоциатов определяет специфику поведения иономеров не только в конденсированном состоянии, но и в разбавленных растворах.

Справедливость мнения о доминирующей роли внутрицепных ионных взаимодействий и о резко выраженных внутримолекулярных процессах как наиболее характерной особенности изолированных макромолекул иономеров в растворах подтверждается экспериментальными результатами. Все способы изменения интенсивности электростатических взаимодействий приводят к заметному изменению конформации клубка, что контролируется обычно с помощью измерения характеристической вязкости. Интенсивность внутрицепных ионных взаимодействий можно регулировать, изменяя плотность заряда на цепи (т. е. степень нейтрализации), меняя радиус и заряд введенного в иономер катиона и диэлектрическую проницаемость среды (растворителя) или вводя в раствор небольшие количества веществ, способных активно сольватировать катионы. Данные, приведенные выше, отражают влияние большинства из этих факторов на интенсивность ионных взаимодействий.

Интересные возможности направленного воздействия на внутрицепную упорядоченность макромолекул иономеров и их растворимость могут быть реализованы с учетом природы сольватационных явлений. То, что растворитель именно в силу проявления своей сольватационной активности оказывает существенное влияние на интенсивность внутрицепных ионных взаимодействий у иономеров, подтверждают следующие экспериментальные данные. В солевом растворе ДМФА ($\epsilon=37,6$) иономеры на основе сополимера стирола и МАК, содержащие катионы одновалентных металлов, имеют заметно более высокие значения $[\eta]$, чем иономеры на основе того же сополимера, содержащие катионы двухвалентных металлов⁷⁵ (рис. 3). Катионы двухвалентных металлов связываются полионом эффективнее, чем одновалентные. Однако в ТГФ ($\epsilon=7,4$) для этих же самых образцов наблюдается⁷⁵ обратная картина (рис. 4): иономеры с одновалентными катионами имеют меньшую характеристическую вязкость. По-видимому, это обусловлено образованием в среде этого неполярного растворителя контактных ионных пар в случае иономеров с одновалентными металлами и сольватно-разделенных ионных пар — у макромолекул иономеров с двухвалентными металлами. Аналогичная зависимость $[\eta]$ от заряда противоиона зафиксирована (см. рис. 2) для нейтрализованных образцов чередующегося сополимера малеиновой кислоты и гексадецилвинилового эфира в *n*-октаноле ($\epsilon=10,3$), причем кальциевый иономер растворяется в этом растворителе даже при $\alpha=40\%$, тогда как натриевый — только до $\alpha=10\%$ ¹²². Следует однако отметить, что для иономеров характер зависимости $[\eta]$ от валентности введенного в них металла определяется помимо природы растворителя также особенностями строения макроцепи. Так, в солевом растворе ДМФА иономеры на основе чередующегося сополимера малеиновой кислоты и гексена-1 имеют большую $[\eta]$ в случае наличия в

цепи катионов двухвалентного металла¹³² в противоположность иономерам на основе статистического сополимера метакриловой кислоты⁷⁵.

При введении в неполярный растворитель в небольших количествах (несколько процентов) добавок других растворителей, способных более активно сольватировать катионы металлов, наблюдается^{66, 67, 70, 72, 75} значительное увеличение размеров макроклубка (т. е. $[\eta]$) иономера, хотя ни термодинамическое качество растворителя, ни его полярность в макроскопическом масштабе при этом практически не меняются. Разворачивание клубка в этих условиях обусловлено ослаблением ионных взаимодействий и возможным разрушением крупных ионных ассоциатов из-за того, что вокруг сольватированного катиона генерируется более слабое электростатическое поле и энергия кулоновского взаимодействия при этом уменьшается. При введении добавок, значительно более полярных по сравнению с основным растворителем, необходимо также учитывать существенное возрастание локальной диэлектрической проницаемости среды вследствие избирательной сольватации ионных пар более полярным компонентом растворителя (особенно заметно этот эффект проявляется при добавках воды к органическому растворителю, что сопровождается, как это видно из рис. 1, усилением полиэлектролитного разворачивания клубка иономера).

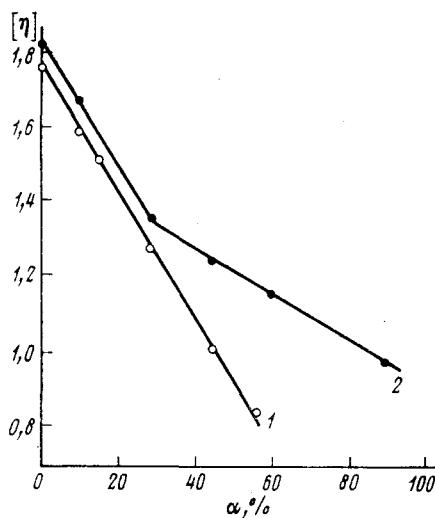


Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости от степени нейтрализации Na-иономеров на основе сополимера стирола и метакриловой кислоты. Растворители: тетрагидрофуран (1) и тетрагидрофуран+5% пиридин (2)⁷⁵

Однако в наиболее «чистом» виде влияние сольватационных процессов на интенсивность ионных взаимодействий можно проследить⁷⁵ (рис. 5) на примере натриевых иономеров при использовании в качестве добавки к ТГФ пиридин (5 об. %). В этом случае оба компонента растворителя близки по своей полярности, к тому же и в чистом ТГФ и при наличии в нем добавок нет внутрицепных «сшивок», обусловленных водородными связями. Как видно из рис. 5, добавка пиридин (ε=12,3) к ТГФ (ε=7,4) приводит к увеличению характеристической вязкости иономерных образцов, поскольку пиридин более активно сольватирует катионы натрия и уменьшает тем самым интенсивность электростатических взаимодействий и сжатие клубка. Ослабление внутрицепных ионных взаимодействий в натриевых иономерах в присутствии пиридина наиболее заметно проявляется при $\alpha > 30\%$, т. е. в той области концентрации солевых групп, при которой вероятность образования крупных

ассоциатов возрастает. Показательно, что иономер при $\alpha=90\%$ не растворяется в ТГФ, тогда как в присутствии пиридина растворение наступает. К аналогичному эффекту улучшения растворимости иономеров приводят добавки к ТГФ уксусной кислоты⁷⁵ и метанола¹²¹. Иономеры на основе этилена растворяются только в смешанных растворителях, состоящих из органического растворителя с параметром растворимости $\delta=8-9$ и уксусной кислоты²².

Подбор добавок, улучшающих растворимость иономеров, осложняется тем, что основные закономерности сольватации катионов металлов в неводных средах пока еще в полной мере не выявлены, сравнительная сольватационная оценка растворителей не всегда коррелирует с их диэлектрической проницаемостью и дипольным моментом, поскольку над электростатическими (ион-дипольными) взаимодействиями иногда преобладают ковалентные σ - и π -взаимодействия между катионом и молекулой растворителя¹³³. Существенных изменений растворимости и гидродинамических свойств иономеров можно ожидать при введении в инертный растворитель добавок, способных к комплексообразованию с катионами металла иономерной макроцепи, особенно в случае катионов с *d*-электронными оболочками, высокая сольватируемость которых обусловлена главным образом донорно-акцепторными взаимодействиями с растворителем. Этот вопрос еще требует экспериментальной проверки.

В соответствии с концепцией доминирующего влияния ионных (электростатических) взаимодействий на конформационные характеристики макромолекул иономеров размер клубка (в случае иономеров с катионами одновалентных металлов), судя по вискозиметрическим данным, не зависит от температуры в диапазоне от -40 до $+70^\circ\text{C}$ ^{107, 120}. Между тем при переходе к иономерам с катионами двухвалентных металлов отмечается¹³⁴ заметное уменьшение удельной вязкости их растворов с ростом температуры. Однако этот факт не только не противоречит основной концепции, но даже служит еще одним доказательством в ее пользу. Дело в том, что рост температуры способствует десольватации катионов, особенно сильно выраженной именно у катионов двухвалентных металлов, что приводит к усилению их связывания макроцепью^{135, 136}. При этом происходит дополнительное сжатие клубка, фиксируемое в эксперименте как снижение вязкости раствора иономера¹³⁴. При обсуждении вопроса о температурной зависимости конформационных параметров цепи иономера необходимо учитывать, что степень десольватации определяется не только зарядом катиона, но и природой растворителя, а также тонким механизмом их взаимодействия.

Как показано выше, гидродинамические свойства иономеров меняются в зависимости от химической природы введенного в них катиона. Наблюдающиеся при этом закономерности определенным образом связаны с сольватационными явлениями и позволяют определить тип взаимодействия противоиона с макроцепью.

В настоящее время сформировалось определенное представление об основных типах противоионов в растворах полиэлектролитов. Этот вопрос детально освещен в обзорных работах¹³⁷⁻¹⁴⁵. Можно выделить три основных типа противоионов: «свободные», «специфично связанные» и «диффузные», или «атмосферные». Свободные противоионы не находятся под прямым влиянием электростатического потенциала поликатиона. Таких противоионов даже в водных растворах полиэлектролитов довольно мало; еще меньше их в растворах с пониженной диэлектрической проницаемостью, особенно в случае двухвалентных противоионов, как это видно из приведенных в начале этого раздела данных относительно гидродинамических и электрохимических свойств растворов иономеров.

Идея о специфичном связывании противоионов впервые была выдвинута при изучении водных растворов солей поликарболовых кислот^{146, 147}. Такие противоионы ассоциированы с фиксированными ионными группами полииона. В результате такого рода связывания в растворе (даже водном) появляются ионные пары и другие более сложные ионные образования, комплексные и хелатные соединения. Важнейшая особенность специфичного связывания состоит в изменении структуры растворителя в ближайшем окружении полииона и противоиона за счет десольватации или по крайней мере реорганизации среды вокруг иона.

Диффузные, или атмосферные, противоионы находятся под воздействием электростатического потенциала полииона, но не так сильно с ним ассоциированы, как специфично связанные. Эти ионы образуют вокруг полииона ионную «атмосферу» и удерживаются вблизи полииона исключительно в силу кулоновских взаимодействий. Атмосферные противоионы сохраняют свои сольватные оболочки. Наличие специфичного связывания не устраивает ионную атмосферу; последняя в той или иной степени всегда существует вокруг полииона.

Прямыми доказательством существования специфичного связывания можно считать обратимость нормального порядка связывания ионов щелочных металлов поликарбоновыми кислотами в водных растворах¹⁴⁸⁻¹⁵⁷. Нормальный порядок связывания (в ряду от лития к цезию) подчиняется закону электростатических взаимодействий, в соответствии с которым сольватированный ион с минимальным радиусом (Cs^+) сильнее связывается, чем сольватированный ион с максимальным радиусом (Li^+). Обратная зависимость, наблюдаемая в случае поликарбоновых кислот, свидетельствует о десольватации противоионов, а следовательно, и о проявлении их специфичного связывания, в соответствии с которым вязкость водных растворов солей поликарбоновых кислот увеличивается в ряду $Li \rightarrow Cs$.

Водорастворимые соли КСС обнаруживают аналогичный ход изменения вязкости растворов в зависимости от радиуса введенного в них катиона: для солей этих КСС приведенная вязкость увеличивается в ряду $Li < Na < K < Rb$ ^{158, 159}. Такой же ход изменения вязкости разбавленных растворов иономеров, как уже отмечалось выше, наблюдается и при использовании органических растворителей^{75, 110, 121, 122}. Можно полагать, что отмеченная особенность карбоксилатных групп, которая проявляется в специфичном связывании противоионов и образовании ионных пар в макроцепи солей поликарбоновых кислот даже в водной среде, должна еще больше усиливаться в случае нейтрализованных КСС в органических растворителях с $\epsilon < 81$.

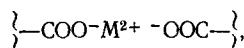
При переходе от разбавленных растворов иономеров к более концентрированным возможно образование макромолекулярных ассоциатов за счет межцепных ионных сшивок. Действительно, у иономеров (особенно в случае иономеров с двухвалентным металлом) на основе сополимера стирола и МАК при увеличении концентрации в бензоле ($\epsilon = 2,28$) выше 1% наблюдается обусловленное межцепной ассоциацией резкое нелинейное увеличение приведенной вязкости, тогда как сам КСС (содержание МАК равно 2 и 5%) в кислотной форме не обнаруживает никаких отклонений вплоть до концентраций 2,5%⁸¹. Однако в диоксане ($\epsilon = 2,21$) для этих же иономеров не наблюдаются отклонения от линейной зависимости вплоть до концентрации 2,5%. Предполагается, что относительно слабое взаимодействие между ионными парами в этом растворителе может быть следствием сольватации катионов диоксаном. Этот пример показывает, что при сопоставлении растворителей с точки зрения их влияния на интенсивность внутри- и межцепных

электростатических взаимодействий у иономеров недостаточно учитывать только величину диэлектрической проницаемости; необходимо принимать во внимание также и их сольватационную активность.

В связи с этим необходимо подчеркнуть, что подбор растворителя особенно важен при определении молекулярной массы иономеров. Найдено, что молекулярные массы КСС и его натриевых и бариевых иономеров при одной и той же степени полимеризации совпадают при определении их методом светорассеяния в диоксане, тогда как в бензole (рабочие концентрации не выше 1%) возникновение межцепных ассоциатов у бариевых иономеров приводит к заметному увеличению определяемых значений молекулярной массы⁸¹.

Возникновение межцепных ионных взаимодействий с ростом концентрации приводит к тому, что такие растворы иономеров (при отсутствии диссоциации в данном растворителе) имеют более высокую вязкость по сравнению с растворами соответствующих им сополимеров в кислотной форме, тогда как в области разбавленных растворов ($c < 1\%$) наблюдается обратная зависимость^{75, 81, 121}. Аналогично этому рост степени нейтрализации (α) карбоксильных групп сопровождается уменьшением $[\eta]$, а вязкость растворов иономеров с концентрацией в несколько процентов увеличивается с ростом α ^{75, 121}.

Если в случае одновалентных катионов и внутри- и межмолекулярная ассоциация макромолекул иономеров происходит за счет взаимодействия ионных пар, то катионы двухвалентного металла могут образовать ионные тройники типа



которые обладают значительно большей стабильностью, чем квадруполь из двух ионных пар. Поэтому процессы межцепной ассоциации макромолекул с солевыми группами наиболее показательны для растворов иономеров, содержащих катионы двухвалентных металлов^{75, 81, 114, 134, 160}. При этом немаловажную роль играет и природа двухвалентного металла: кальциевые иономеры на основе сополимера стирола и МАК (8:2), судя по измерениям динамического двойного лучепреломления, образуют в среде ДМФА стержневидные агрегаты, содержащие несколько тысяч макромолекул, тогда как цинковые иономеры в тех же условиях дают молекулярно-дисперсные растворы¹¹⁵.

Межцепные взаимодействия в растворах иономеров, содержащих катионы и одно-, и двухвалентных металлов, приводят к их структурированию, гелеобразованию^{69, 114, 115, 120, 134, 160, 161}, причем характер образующихся структур определяется (при прочих равных условиях) концентрацией полимера и в зависимости от этого фактора происходит переход из состояния геля к истинному раствору при сильном разбавлении, т. е. возникают обратимые гели. Наличие такого перехода, невозможного в случае полимерных гелеобразных систем с ковалентными сшивками, является характерной особенностью полимеров с ионогенными группами, межцепные ионные сшивки у которых имеют конечное время жизни и обладают определенной подвижностью, т. е. могут разрушаться и вновь формироваться. Подобные обратимые гели дают полиметакриловая кислота¹⁶² и ее соли¹⁶³ в воде.

Узлами сетчатой структуры гелей иономеров в органических растворителях с невысокой полярностью являются группировки солевых групп (ионные ассоциаты, ионные рои), что приводит к микрорасслаиванию в системе¹²⁰. Установлена энергетическая неравноценность узлов сетча-

той структуры геля иономера, что связано с неоднородностью возникающих ионных ассоциатов, энергия образования которых составляет от 2 до 11 ккал/моль¹²⁰. Поскольку структурная упорядоченность в гелеобразном состоянии в значительной степени определяется конформационными особенностями изолированных макромолекул, можно полагать, что вывод об образовании различных по своему составу ионных ассоциатов и их микровысаживании относится в той же мере и к макромолекулам иономеров в разбавленных растворах.

Подвижность ионных связей в гелях возрастает с температурой: полностью упругий при 20°С гель стронциевого иономера на основе сополимера ММА — МАК в циклогексаноне ($\epsilon=18$) с ростом температуры переходит в высокоэластическое состояние, а при 100°С у образца ($\alpha=10\%$) появляются вязкотекущие свойства¹⁶¹. Подобные переходы обнаружены и у гелей натриевых иономеров на основе этого же сополимера¹²⁰. Переход таких систем в вязко-текущее состояние смещается в область более высоких температур с ростом степени нейтрализации карбоксильных групп; соответственно увеличивается и интервал высокоэластичности, а величина максимальной деформации в высокоэластичном состоянии при этом уменьшается^{120, 161}. В данном случае можно говорить о близкой аналогии поведения иономеров в массе и их гелей при воздействии температуры, что вероятно обусловлено сходными процессами распада и реорганизации ионных ассоциатов.

Продолжая последовательное сопоставление ионных взаимодействий и водородных связей по силе их влияния на свойства КСС и иономеров, отметим, что большая прочность ионных связей по сравнению с водородными наиболее наглядно проявляется именно в области концентрированных растворов соответствующих сополимеров. Вся совокупность полученных экспериментальных данных подтверждает это. Очень показательны в этом отношении результаты исследования⁶⁹ сополимера стиrola с 4 мол. % акриловой кислоты и его натриевого иономера ($\alpha=25\%$). Хотя характеристические вязкости КСС и его иономера в толуоле практически совпадают, переход к концентрированным растворам позволил выявить следующие различия между этими видами сополимеров: 1) критическая концентрация образования завершенной пространственной сетки межцепных контактов повышенной прочности уменьшается более чем в два раза при переходе от КСС к его иономеру; 2) у растворов иономеров зафиксирована большая теплота активации вязкого течения; 3) сополимер в кислотной форме в противоположность его нейтрализованному образцу не образует гелей в толуоле.

По-видимому, с ростом концентрации раствора иономера, даже при низком содержании солевых групп в макроцепи, возрастает вероятность образования крупных ионных ассоциатов на межмолекулярном уровне и соответственно этому у таких растворов начинают проявляться сегрегационные явления, т. е. появляется микрофаза. В противоположность этому, в разбавленном растворе иономера с низким содержанием солевых групп (порядка 1%) в макроцепи образуются главным образом ионные квадруполи, которые по своему воздействию на конформационные характеристики клубка не отличаются от димерных водородных связей у КСС.

* * *

Как показывает анализ результатов исследования иономеров, образование ионных скоплений (мультиплетов и кластеров) является тем ключевым моментом, который определяет специфику свойств этих слож-

ных полимерных образований и в массе и в растворах. Полученные данные позволяют говорить об особой чувствительности конформационных параметров макромолекул иономеров и внутренней структуры их клубков к любым способам воздействия на интенсивность ионных (электростатических) взаимодействий, поскольку эти взаимодействия являются доминирующими по силе своего влияния на указанные характеристики иономеров. Однако при этом нельзя не учитывать также сильные избирательные взаимодействия между карбоксильными группами сополимеров. Понимание механизма внутрицепных процессов первичного упорядочения (с учетом образования ионных и водородных связей) может привести к выявлению способов целенаправленного регулирования этих процессов, которые во многом определяют структуру и свойства иономерного образца в конденсированном состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chem. Process (Engl.), 10, 106 (1964).
2. Brit. Plast., 38, 262 (1965).
3. R. Torriani, Poliplasti, 13, 31 (1965).
4. R. W. Rees, D. J. Vaughan, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 6, 287 (1965).
5. R. W. Rees, D. J. Vaughan, Там же, 6, 296 (1965).
6. S. Bonotto, C. L. Purcel, Rev. Plast. Mod., 16, 415 (1965).
7. A. Eisenberg, Adv. Polym. Sci., 5, 59 (1967).
8. A. Eisenberg, Macromolecules, 4, 125 (1971).
9. E. P. Otocka, J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem., C5, 275 (1971).
10. C. Andrei, Mater. Plast., 8, 287 (1971).
11. W. J. MacKnight, Am. Chem. Soc. Polym. Prepr., 14, 813 (1973).
12. A. Eisenberg, Там же, 14, 871 (1973).
13. M. F. Hoover, G. B. Butler, J. Polym. Sci.; Polym. Symp., 45, 1 (1974).
14. A. Eisenberg, Там же, 45, 99 (1974).
15. С. Р. Рафиков, А. А. Андрусенко, в сб. Синтез и свойства полимеров, Уфа, 1974, стр. 4.
16. K. Czaja, M. Nowakowska, J. Pacha, Polymery, 20, 113 (1975).
17. А. Л. Смолянский, Тр. Вологодского молочн. ин-та, 1966, вып. 49, 149.
18. E. P. Otocka, F. R. Eirich, J. Polym. Sci., A-2, 6, 895 (1968).
19. E. P. Otocka, T. K. Kwei, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 9, 583 (1968).
20. E. P. Otocka, T. K. Kwei, Macromolecules, 1, 244 (1968).
21. W. J. MacKnight, L. W. MacKenna, B. E. Read, R. S. Stein, J. Phys. Chem., 72, 1122 (1968).
22. Y. Tachi, A. Takahashi, I. Kagawa, Kogyo Kagaku Zasshi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 73, 398 (1970).
23. Ogura Katsuyuki, Sobue Hiroshi, Polym. J., 3, 153 (1972).
24. В. Н. Демиев, Л. Г. Сидорова, М. В. Шишкина, В. А. Баракова, В. Ф. Наумов, Ж. прикл. химии, 45, 350 (1972).
25. Ogura Katsuyuki, Sobue Hiroshi, Nakamura Shigeo, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 2079 (1973).
26. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомол. соед., 16A, 886 (1974).
27. E. Gruber, J. Mohammed, J. Schurz, Kolloid-Z. und Z. Polym., 252, 278 (1974).
28. Л. М. Калюжная, А. Н. Красовский, Ю. Н. Панов, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 17A, 993 (1975).
29. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецов, И. С. Лишанский, А. Л. Смолянский, Изв. ВУЗов химии и хим. технол., 18, 951 (1975).
30. Y. Uemura, R. S. Stein, W. J. MacKnight, Macromolecules, 4, 490 (1971).
31. W. J. MacKnight, W. P. Taggart, L. W. MacKenna, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 46, 83 (1974).
32. T. C. Ward, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polym. Sci., 11, 2403 (1967).
33. A. V. Tobolsky, P. F. Lyons, Nata Naoaki, Am. Chem. Soc., Polym. Prepr., 9, 594 (1968).
34. Л. М. Калюжная, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 16A, 2036 (1974).
35. Л. М. Калюжная, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Там же, 18A, 1568 (1976).
36. Hatakeyama Tatsuko, Kanetsuna Hisaaki, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 815 (1973).

37. Ю. Н. Панов, А. М. Сталевич, В. Г. Тиранов, Л. К. Яковенко, С. Я. Френкель, Механика полимеров, 1967, 399.
38. R. D. Andrews, J. Polym. Sci., C, 14, 261 (1966).
39. Н. Д. Соколов, ЖВХО им. Менделеева, 17, 299 (1972).
40. G. Kortleve, C. A. F. Tuijman, C. G. Vonk, J. Polym. Sci., A-2, 10, 123 (1972).
41. M. Pegoraro, A. Penati, G. Gianotti, A. Capizzi, Chem. zvesti, 26, 224 (1972).
42. Y. Kozai, Y. Ikeda, S. Yamasaki, Nippon Gomu Kyokaishi, J. Soc. Rubber Ind., Japan, 44, 375 (1971).
43. Ogiwara Yoshitaka, Kubota Hitoshi, Hayashi Shoichi, Sekine Kiyoharu, J. Appl. Polym. Sci., 16, 2197 (1972).
44. L. Bardet, G. Cassanas-Fabre, M. Alain, J. Mol. Struct., 24, 153 (1975).
45. Б. З. Волчек, А. И. Кольцов, Т. Н. Некрасова, А. В. Пуркина, Высокомол. соед., 12Б, 754 (1970).
46. W. Kuhn, I. Balmer, J. Polym. Sci., 57, 311 (1962).
47. В. Г. Альдошин, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 4, 116 (1962).
48. В. А. Мягченков, Е. В. Кузнецов, А. Б. Мягников, Тр. Казанск. хим. технол. ин-та, 1965, вып. 34, 325.
49. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Т. И. Самсонова, Л. С. Болотникова, Н. Г. Бельникович, С. А. Агранова, Укр. физ. ж., 12, 276 (1967).
50. В. А. Мягченков, Л. М. Ишутинова, Е. В. Кузнецов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 9А, 2559 (1967).
51. Ю. Н. Панов, С. А. Агранова, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 30, 269 (1968).
52. Yu. N. Panov, O. Quadrat, M. Bohdanecky, Europ. Polym. J., 4, 661 (1968).
53. Н. Т. Куралова, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 11Б, 428 (1969).
54. Ю. Н. Панов, О. Квадрат, М. Богданецкий, в сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», Л., 1970, стр. 91.
55. Е. А. Бекетуров, Р. Е. Легкунец, Высокомол. соед., 12А, 626 (1970).
56. Е. А. Бекетуров, Р. Е. Легкунец, С. Р. Рафиков, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1971, № 3, 31.
57. Yu. N. Panov, S. Ya. Frenkel, Europ. Polym. J., 8, 1067 (1972).
58. E. A. Bekturov, R. E. Legkunets, S. R. Rafikov, Prepr. Int. Symp. Macromolecul., Helsinki, 1972, v. 3, Sec. 2, 1972, p. 25.
59. Р. Е. Легкунец, В. В. Роганов, Е. А. Бекетуров, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1972, № 1, 74.
60. Р. Е. Легкунец, Р. Э. Хамзамулина, Е. А. Бекетуров, Там же, 1972, № 2, 21.
61. Ю. Н. Панов, Н. Т. Куралова, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., 15Б, 440 (1973).
62. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Там же, 9А, 937 (1967).
63. Ю. Н. Панов, А. Я. Малкин, С. Я. Френкель, Там же, 9А, 2381 (1967).
64. В. А. Мягченков, С. Я. Френкель, Успехи химии, 42, 827 (1973).
65. И. А. Барановская, В. Е. Эскин, Высокомол. соед., 15Б, 794 (1973).
66. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Там же, 15А, 995 (1973).
67. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Д. А. Малышев, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Там же, 15А, 2296 (1973).
68. Р. Е. Легкунец, В. В. Роганов, Е. А. Бекетуров, А. К. Ахметова, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1973, № 1, 31.
69. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Ш. Миркамилов, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., 36, 203 (1974).
70. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецова, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Высокомол. соед., 16Б, 829 (1974).
71. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецова, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Там же, 16А, 886 (1974).
72. А. Г. Зак, Н. А. Кузнецова, И. С. Лишанский, З. А. Роганова, А. Л. Смолянский, Там же, 17А, 275 (1975).
73. А. Л. Смолянский, Там же, 9Б, 74 (1967).
74. В. М. Гальперин, Н. А. Кузнецова, А. Л. Смолянский, Там же, 14А, 2684 (1972).
75. Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, Н. В. Дувакина, В. П. Будтов, Н. Г. Марина, З. А. Санкина, в сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Уфа, 1975, стр. 183.
76. Л. А. Бимендин, в сб. Материалы II Научн. конф. молодых ученых АН КазССР, Алма-Ата, 1970, стр. 209.
77. Е. А. Бекетуров, Л. А. Бимендин, С. В. Береза, Высокомол. соед., 12А, 2179 (1970).
78. Е. А. Бекетуров, Л. А. Бимендин, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1971, № 1, 38.
79. Е. А. Бекетуров, Л. А. Бимендин, С. Р. Рафиков, Там же, 1971, № 2, 44.
80. Е. А. Бекетуров, Л. А. Бимендин, В. В. Роганов, С. Р. Рафиков, Высокомол. соед., 14А, 343 (1972).
81. N. Z. Erdi, H. Morawetz, J. Colloid Sci., 19, 708 (1964).
82. A. K. Banthia, H. K. Biswas, S. C. Guhaniyogi, B. M. Mandel, J. Indian Chem. Soc., 49, 1271 (1972).

83. S. Y. Frenkel, Y. N. Panov, *J. Polym. Sci.*, **C30**, 503 (1970).
84. П. Смайтек, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., **4**, 429 (1962).
85. Ю. Н. Панов, К. Е. Нордбек, С. Я. Френкель, Там же, **6**, 47 (1964).
86. Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, в сб. Тепловое движение молекул и межмолекулярное взаимодействие в жидкостях и растворах, Самарканд, 1969, стр. 361.
87. Ю. Н. Панов, Л. К. Яковенко, С. Я. Френкель, Коллоидн. ж., **32**, 573, (1970).
88. С. Я. Френкель, Г. К. Ельяшевич, Ю. Н. Панов, в сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», М., 1970, стр. 87.
89. Г. М. Бартенев, ДАН СССР, **133**, 88 (1960).
90. Б. В. Мясников, А. В. Рябов, Д. Н. Емельянов, Тр. по химии и хим. технол. (Горький), 1967 (1968), вып. 2 (18), 52.
91. A. Eisenberg, *Macromolecules*, **3**, 147 (1970).
92. S. Bonotto, E. Bonner, Там же, **1**, 510 (1968).
93. E. P. Otocka, T. K. Kwei, Там же, **1**, 401 (1968).
94. E. P. Otocka, F. R. Eirich, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 6, 921 (1968).
95. B. Vollmert, W. Schoene, *Angew. macromol. Chem.*, **19**, 157 (1971).
96. M. W. Williams, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **14**, 896 (1973).
97. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Манаков, И. А. Ионова, Г. П. Гладышев, А. А. Андрусенко, О. А. Пономарев, А. И. Воробьева, А. А. Берг, Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблякимов, М. Ф. Сисин, А. А. Смородин, Высокомол. соед., **15A**, 1974 (1973).
98. О. А. Пономарев, И. А. Ионова, Там же, **16A**, 1023 (1974).
99. A. Eisenberg, M. Navratil, *Macromolecules*, **6**, 604 (1973).
100. M. Navratil, A. Eisenberg, Там же, **7**, 84 (1974).
101. Л. С. Болотникова, А. Г. Зак, И. С. Лишанский, Ю. Н. Панов, С. Я. Френкель, Высокомол. соед., **17B**, 98 (1975).
102. Ю. М. Боярчук, Е. Д. Андреева, Л. В. Коновалов, В. Н. Никитин, Ж. прикл. спектроскопии, **23**, 101 (1975).
103. Е. Д. Андреева, В. Н. Никитин, Ю. М. Боярчук, Высокомол. соед., **17B**, 773 (1975).
104. A. Eisenberg, H. Matsura, T. Yokoyama, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **9**, 2131 (1971).
105. C. Braud, E. Selegny, *Europ. Polym. J.*, **9**, 749 (1973).
106. D. A. Seanor, M. L. Hair, *Am. Chem. Soc., Polym. Prepr.*, **14**, 908 (1973).
107. С. М. Кочергин, В. П. Барабанов, Высокомол. соед., **4**, 135 (1962).
108. В. П. Барабанов, Б. Л. Богданов, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, **1965**, вып. 34, 115.
109. В. П. Барабанов, А. И. Курмаева, Там же, **1965**, вып 34, 231.
110. В. П. Барабанов, А. И. Курмаева, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., **9**, 645 (1966).
111. В. П. Барабанов, Б. Л. Богданов, Там же, **8**, 829 (1965).
112. В. П. Барабанов, А. И. Курмаева, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, **1967**, вып. 36, 301.
113. В. П. Барабанов, А. И. Курмаева, Электрохимия, **3**, 734 (1967).
114. В. П. Барабанов, Б. Л. Богданов, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, **1965**, вып. 34, 220.
115. С. Р. Рафиков, Ю. В. Ревизский, Ю. Б. Монаков, В. П. Будтов, Высокомол. соед., **17A**, 2029 (1975).
116. Б. Л. Богданов, В. П. Барабанов, Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, **1967**, вып. 36, 309.
117. J. S. Tan, S. P. Gasper, *Macromolecules*, **6**, 741 (1973).
118. R. J. Rauscher, L. J. Garfield, R. W. Connelly, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **45**, 165 (1974).
119. И. Смид, Успехи химии, **42**, 799 (1973).
120. Н. Ф. Прошликова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., **20**, 202 (1958).
121. W. Schoene, B. Vollmert, *Angew. macromol. Chem.*, **13**, 23 (1970).
122. R. Varoqui, E. Pefferkorn, *J. Phys. Chem.*, **79**, 169 (1975).
123. Ю. В. Ревизский, Ю. Б. Монаков, В. П. Будтов, С. Р. Рафиков, Высокомол. соед., **16A**, 398 (1974).
124. Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, З. А. Санкина, ДАН СССР, **226**, 589 (1976).
125. Н. Г. Марина, Канд. дис., ИХ БФАН СССР, Уфа, 1976.
126. С. Е. Бреслер, А. М. Пырков, С. Я. Френкель, А. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомол. соед., **4**, 250 (1962).
127. H. Inagaki, *Macromolek. Chem.*, **86**, 289 (1965).
128. G. E. Molau, *J. Polym. Sci.*, **A-3**, 4235 (1965).
129. G. E. Molau, W. M. Wittbrodt, *Macromolecules*, **1**, 260 (1968).
130. M. Cirolamo, I. R. Urwin, *Europ. Polym. J.*, **7**, 693 (1971).
131. I. Sakurada, Y. Sakaguchi, K. Fukami, K. Takashima, *Kobunshi Kagaku, Chem. High Polym.*, **20**, 81 (1963).
132. Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, С. Р. Рафиков, В. П. Будтов, Н. В. Дувакина, О. А. Пономарев, Ю. И. Лысиков, Э. С. Филатова, Высокомол. соед., **18A**, 542 (1976).

133. А. М. Голуб, Успехи химии, 45, 961 (1976).
134. В. П. Барабанов, Б. Л. Богданов, Высокомол. соед., 9A, 744 (1967).
135. M. Rinaudo, M. Milas, Macromolecules, 6, 879 (1973).
136. O. Iwaki, K. Hikichi, M. Kaneko, Polym. J., 4, 623 (1973).
137. N. Ise, Adv. Polym. Sci., 7, 536 (1971).
138. A. Katchalsky, Pure Appl. Chem., 26, 327 (1971).
139. G. S. Manning, Ann. Rev. Phys. Chem., v. 23, Palo Alto, Calif., 1972, p. 117.
140. D. J. R. Laurence, Physical Methods in Macromolecular Chemistry, v. 2, N. Y., 1972, p. 91.
141. R. J. Eldridge, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 40, 143 (1973).
142. M. Nagasawa, Polyelectrolytes, Dordrecht — Boston, 1974, 57.
143. U. P. Strauss, Там же, Dordrecht — Boston, 1974, 79.
144. H. P. Gregor, Там же, Dordrecht — Boston, 1974, 87.
145. Н. Г. Марина, Ю. Б. Монаков, в сб. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, Уфа, 1976, стр. 116.
146. F. E. Harris, S. A. Rice, J. Phys. Chem., 58, 725 (1954).
147. S. A. Rice, F. E. Harris, Там же, 58, 733 (1954).
148. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, J. Am. Chem. Soc., 76, 5879 (1954).
149. H. P. Gregor, M. Frederick, J. Polym. Sci., 23, 451 (1957).
150. S. J. Gill, G. V. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 995 (1962).
151. S. J. Gill, G. V. Ferry, Там же, 66, 999 (1962).
152. L. A. Noll, S. J. Gill, Там же, 67, 498 (1963).
153. U. P. Strauss, Y. P. Leung, J. Am. Chem. Soc., 87, 1476 (1965).
154. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, J. Phys. Chem., 59, 34 (1965).
155. R. J. Eldridge, F. E. Trelar, Там же, 74, 1446 (1970).
156. C. Tondre, R. Zana, Там же, 75, 3367 (1971).
157. C. Tondre, R. Zana, Там же, 76, 3451 (1972).
158. А. Ф. Николаев, В. М. Бондаренко, В. Г. Рупышев, Изв. ВУЗов, химия и хим. технол., 16, 1732 (1973).
159. А. К. Махкамов, С. А. Зайнутдинов, К. С. Ахмедов, ДАН УзССР, 1972, № 8, 48.
160. А. М. Фрост, И. А. Колосенцева, В. В. Разумовский, Ж. прикл. химии, 46, 1246 (1973).
161. Н. Ф. Прошлякова, П. И. Зубов, В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 20, 199 (1958).
162. J. Eliasaf, A. Silberberg, Polymer, 3, 555 (1962).
163. A. Silberberg, P. F. Mijnlieff, J. Polym. Sci., A-2, 8, 1089 (1970).

Институт химии Башкирского
филиала АН СССР, Уфа