

УДК 547.912.4 : 547.914

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОМЕРСОДЕРЖАЩИХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.

Рассмотрены физико-химические свойства взаимопроникающих полимерных сеток нового типа, содержащих в качестве одного из компонентов иономер. Описаны результаты исследования морфологии, вязкоупругих свойств, прочностных механических показателей, адгезионных свойств. Приведены данные о термодинамической совместимости компонентов в исследованных системах.

Библиография — 78 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 2086 |
| II. Морфология и структура | 2088 |
| III. Термодинамические свойства | 2092 |
| IV. Набухание иономерсодержащих взаимопроникающих полимерных сеток | 2096 |
| V. Механические и релаксационные свойства, температуры переходов | 2098 |
| VI. Адгезионные свойства | 2102 |

I. ВВЕДЕНИЕ

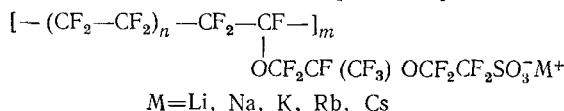
В последние годы в литературе появляется все большее число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и материалов на их основе [1—4]. Это обусловлено тем, что сейчас наряду с использованием традиционных связующих при получении композиционных полимерных материалов все более широкое применение находят сложные связующие, состоящие из разнородных по химической природе компонентов, которые относятся к связующим второго поколения, или гибридным связующим [5]. Характерной особенностью гибридных связующих является то, что после отверждения они сами являются композиционными полимерными материалами, так как в процессе их отверждения вследствие термодинамической несовместимости компонентов происходит выделение микрофазовых частиц одного из компонентов, которые можно рассматривать как наполнитель, распределенный в матрице другого компонента.

Взаимопроникающие полимерные сетки — типичный представитель гибридных связующих, применение которых позволяет осуществлять в композиционных материалах значительно более сложные комбинации различных структурных состояний полимеров, что приводит к большим возможностям регулирования свойств под воздействием наполнителя.

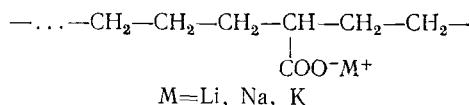
Работы [6—15] посвящены исследованию нового типа ВПС — систем, в которых в качестве одного из компонентов используется иономер. Исследования в области иономеров ведутся особенно интенсивно в последние 10—15 лет. Раньше иономерами называли только сополимеры α -олефинов с непредельными моно- и дикарбоновыми кислотами, в которых часть кислотных групп нейтрализована ионами металлов [16]. В настоящее время к иономерам относят более широкий круг полимеров. Так, по определению автора работы [6], к иономерам относят полимеры, в цепях которых содержится небольшое количество ионогенных групп, обычно не более 10 мол. %, так что углеводородная цепь является основным компонентом, в отличие от полиэлектролитов, характеризующихся высокой плотностью расположения ионогенных групп по цепи. Есть и другие определения термина «иономеры»: например, в работе [10] к иономерам относят ионсодержащие полимеры, в которых концентрация

ионогенных групп недостаточна для обеспечения их растворимости в воде.

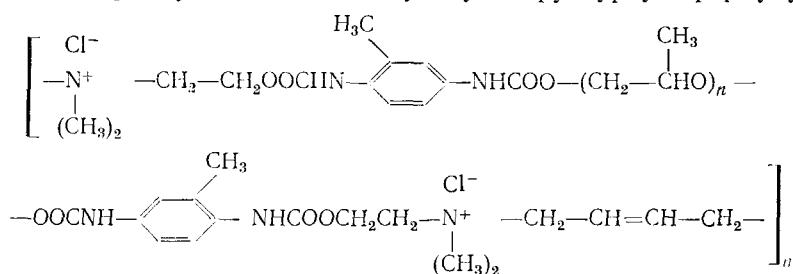
Получены иономеры на основе полимеров различных классов. Так например, получены фторированные иономеры следующей структуры [17]:



Ниже приведена структурная формула иономера на основе этилена и акриловой кислоты [18]:



Иономеры с четвертичными атомами азота в основной цепи часто называют ионенами [19]. Например, полиуретановый ионен на основе олигоэфиргликоля, толуилендизоцианата (ГДИ), 2-диметиламиноэтанола и 1,4-дихлор-2-бутена имеет следующую структурную формулу [19]:



Высокие эксплуатационные характеристики иономеров и возможности применения их в различных областях техники вызвали значительный рост исследований, посвященных их синтезу и изучению свойств.

Теоретические представления о структуре иономеров развиваются Айзенбергом [12, 13, 20, 21]. Согласно его концепции, в иономерах вследствие термодинамической несовместимости солевых групп с полимерной матрицей и электростатического взаимодействия ионогенных групп образуются мультиплеты и кластеры. Мультиплеты состоят исключительно из ионогенных групп и содержат максимум 8—10 ионных пар; кластеры состоят из мультиплетов, разделенных полимерными цепями, т. е. кластеры содержат как ионогенные группы, так и полимерные цепи. Кластеризация, по концепции Айзенберга, наблюдается в иономерах по достижении некоторой критической концентрации ионогенных групп в цепях. Такая точка зрения согласуется с представлениями о микрофазовом разделении в блок-сополимерах и других многокомпонентных системах, где блоки термодинамически несовместимы. Экспериментальные исследования ряда иономеров на основе этилена, стирола, этилакрилата и др., выполненные методами электронной микроскопии, нейтронного рассеяния, рентгенографии и ИК-спектроскопии [6, 20, 23], подтверждают концепцию Айзенберга о существовании агрегатов двух типов — мультиплетов и кластеров. Этим объясняется резкое изменение комплекса физико-механических и теплофизических свойств, таких, как вязкость расплава, температура стеклования T_{ct} , модуль упругости, динамические механические характеристики, при введении ионогенных групп в цепи полимеров.

Сравнительно недавно появились работы по изучению свойств полиуретановых иономеров [10, 11, 15, 24—30]. Для полиуретанов, как известно, характерно микрофазовое разделение на уровне гибких и жестких блоков, приводящее к образованию систем с высоким уровнем гетерогенности [22]. Кроме того, в этих полимерах наряду с химической сеткой существует сетка физических связей, во многом определяющая свойства материалов на основе полиуретанов [31]. Введение ионогенных

групп в полиуретаны создают дополнительно еще одну, «ионную» сетку, что в значительной мере влияет на комплекс свойств этих систем.

Результаты, полученные к настоящему времени при исследовании свойств полиуретановых иономеров, неоднозначны. С одной стороны, в ряде работ при изучении сегментированных полиуретанов в ионной форме методом ИК-спектроскопии [25–28] сделаны выводы о нарушении в них сетки водородных связей, о появлении водородных связей нового типа, ведущих к перегруппировке сегментов полимерной цепи и разупорядочению жестких доменов, об ухудшении условий для самоассоциации уретановых групп в противоположность ранее предложенной в [32] схеме, основанной на усилении самоассоциации уретановых групп и сегрегации в полиуретановых иономерах. С другой стороны, имеются сведения о возрастании сегрегации блоков различной химической природы при введении ионных центров в полиуретаны [29]. Именно усилением микрофазового разделения объяснено уменьшение T_g гибких блоков в полимер-полиуретановых иономерах по сравнению с неионогенными полиуретанами [30]. Неоднозначность выводов о влиянии ионогенных групп на структуру полиуретановых иономеров свидетельствует о необходимости систематических исследований в этой области.

Комбинирование иономеров с полимерами трехмерной структуры, приводящее к образованию иономерсодержащих ВПС, является перспективным способом получения новых типов композиционных полимерных материалов. В то же время получение таких сложных систем неизбежно усложняет структуру материалов, изменяя характер микрофазового разделения, и тем самым влияет на конечные свойства материалов. Рассмотрим имеющиеся к настоящему времени исследования в области иономерсодержащих ВПС.

II. МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА

Определяющее значение имеет выявление влияния ионогенных групп на морфологию и структуру иономерсодержащих ВПС.

Большая часть структурных исследований ВПС, содержащих ионогенные группы, так же, как и ВПС других типов, выполнена с применением метода электронной микроскопии. Электронно-микроскопическое исследование ВПС на основе сульфирированного сшитого полистирола (ПС) и поливинилпиридина (ПВП) (см. рис. 1) показало, что для образцов всех исследованных составов характерна ячеистая структура, что указывает на фазовое разделение в ВПС [33, 34]. При большем содержании сульфирированного ПС последний представляет собой непрерывную фазу с распределенным в ней в виде включений кватернизованным ПВП с размерами образований 60–80 нм (рис. 1, а). Размеры доменов ПВП уменьшаются от 60–80 нм до 30–40 нм при переходе от образцов с большим содержанием ПС к образцам ВПС с соотношением компонентов 1:1 (рис. 1, б, в). В области средних составов (рис. 1, в) наблюдается непрерывность обеих фаз, а при дальнейшем уменьшении содержания ПС непрерывной фазой становится ПВП (рис. 1, г). Размер доменов ПС составляет в этом случае 10–20 нм. При изменении соотношения ПС/ПВП от 1:1 к 1:4 происходит инверсия фаз.

Таким образом, рассмотренные выше иономерные ВПС, так же, как и неиономерные, имеют ячеистую структуру, но в некоторых случаях нечетко выраженную, что может быть связано, по мнению авторов [33], с некоторой степенью смешения обоих компонентов ВПС на молекулярном уровне. Основное же отличие морфологии рассмотренных иономерсодержащих ВПС от обычных состоит в следующем: анализ микрофотографий образцов ВПС некоторых составов показал, что наряду с фазовым разделением отдельных компонентов в ВПС в самих иономерных компонентах наблюдается дополнительное разделение с выделением областей с более высокой концентрацией ионогенных групп [33]. Следовательно, системы этого типа будут условно четырехфазными системами, а не двухфазными, как обычные ВПС.

Для ВПС на основе сульфирированного ПС и кватернизованного ПВП размеры доменов, полученные экспериментально, сравнены с рассчитанными по уравнению Донателли [35, 36], а именно:

$$D_2 = \frac{2\gamma W_2}{RTv_1[1/(1 - W_2) - 1/2]}$$

где D_2 — размер доменов компонента 2, образующего включения в компоненте 1, W_2 — весовая доля компонента 2, γ — межфазное натяжение между компонентами, составляющими ВПС, v_1 — плотность сшивки компонента 1, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных значений D_2 в зависимости от соотношения компонентов показало, что хорошее соответствие теории с экспериментом наблюдается только при 50%-ном содержании ПВП и выше. При небольших долях ПВП имеется значительное отклонение теоретических значений от экспериментальных.

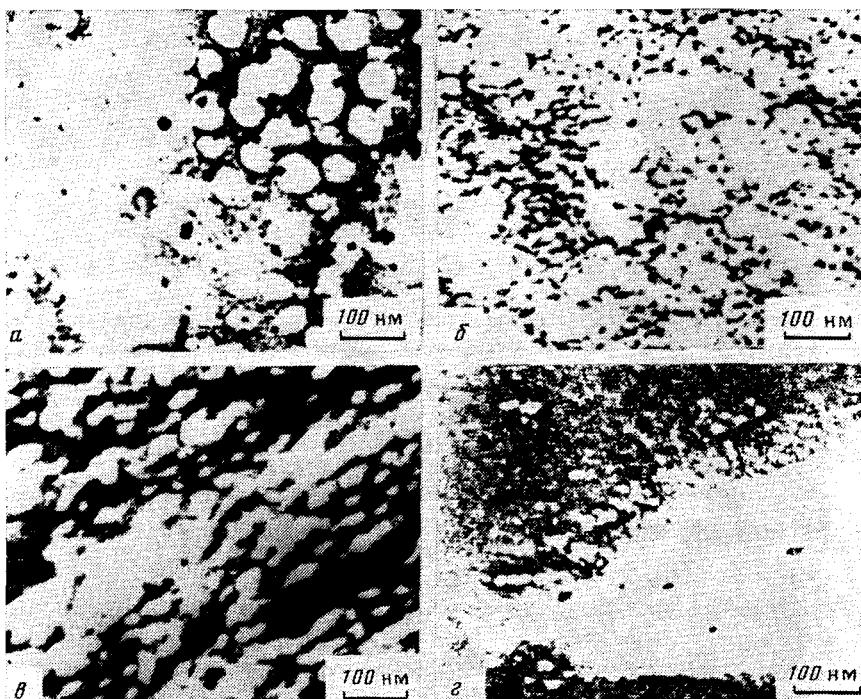


Рис. 1. Микрофотографии иономерсодержащих ВПС на основе сшитого полистирола и поливинилпиридина; отношение ПС/ПВП составляет 76/24 (а), 58/48 (б), 50/50 (в), 20/80 (г) [33]

Введение ионогенных групп в одну из составляющих ВПС позволяет изменить морфологию, а вместе с тем и механические свойства материалов, при их термообработке. Это показано при изучении влияния отжига на морфологию ВПС на основе тройного сополимера бутадиена, стирола, метакриловой кислоты (полимер 1) и сополимера стирола с дивинилбензолом (полимер 2) [37]. Полимер 1 получали как в кислотной форме, так и в солевой. В последнем случае пленки полимера в кислотной форме обрабатывали 10%-ным раствором гидроксида натрия или цезия; после этого полимер уже не растворялся в органических растворителях, а только набухал, что свидетельствовало об образовании эластомера, «сшитого» физическими связями. Исследовали только образцы ВПС средних составов с соотношением компонентов 1 : 1. Обработка объектов проводилась таким же способом, как описано выше, за исключением того, что для контрастирования использовали метод обработки образцов тетраоксида осмия. Анализ электронно-микроскопических снимков показал, что в исходных ВПС иономерный компонент в кислотной форме яв-

ляется непрерывной фазой с распределенными в ней доменами сополимера стирола с дивинилбензолом размером от 10 до 33 нм и с небольшим количеством доменов размером до 70 нм. Отжиг (в данном случае термообработка при 110°С в течение 24 ч) приводит к тому, что оба компонента ВПС образуют непрерывные фазы. В том случае, когда иономерный компонент находится в солевой форме, отжиг приводит к тому же эффекту, но выраженному в меньшей степени. Наблюдаемые явления связаны с тем, что ионные «сшивки», являясь термически лабильными, при длительном воздействии температуры ослабляются и перестраиваются; это ведет к изменению структуры ВПС, а вместе с тем и к изменению физико-механических свойств [37].

Такая возможность перестройки ионных «сшивок» под воздействием температуры обусловила получение термопластичных ВПС, где оба компонента (одним из которых является иономер) «сшиты» физическими связями [38]. Одной из ВПС такого типа является система на основе тройного сополимера стирола, этилена и бутилена (полимер 1) и иономера, полученного при сополимеризации стирола, метакриловой кислоты и изопрена (объемное соотношение компонентов 90 : 10 : 1) с последующей нейтрализацией COOH-групп водным раствором NaOH или CsOH (полимер 2) [39, 40, 41, 42]. Тройной сополимер, в молекулах которого концевые стирольные блоки являются физическими «сшивками», представляет собой термопластичный эластомер. В иономере ионогенные группы образуют домены, которые также являются узлами физической сетки, благодаря чему при комнатной температуре иономер ведет себя как шитый полимер, а при повышенных температурах в результате разрушения доменов происходит течение материала, т. е. иономер ведет себя как линейный полимер.

Можно получить термопластичные ВПС двумя путями. При получении первым способом полимеры 1 и 2 синтезируются отдельно, затем смешиваются в расплаве. Это механически смешанные термопластичные ВПС (МТ ВПС). По второму способу ВПС получают при полимеризации полимера 2 в общем растворе в присутствии заранее полученного полимера 1. Это химически смешанные термопластичные ВПС (ХТ ВПС). Термопластичные ВПС, таким образом, являются материалами, промежуточными между обычными ВПС и смесями термодинамически несовместимых полимеров. Исследование морфологии этих материалов позволило выяснить некоторые их особенности.

При анализе электронно-микроскопических снимков образцов ВПС с соотношением компонентов 1 : 1 оказалось [40], что при использовании кислотной формы полимера 2 в ХТ ВПС полимер 2 является непрерывной фазой. При 100%-ной нейтрализации фрагментов метакриловой кислоты наблюдается инверсия фаз: полимер 1 становится непрерывной фазой, а полимер 2 (иономер) распределен в ней в виде глобул размером 100—200 нм. При меньшей степени нейтрализации (15 и 20%) наблюдается частичная инверсия: имеются области, в которых обе фазы (полимера 1 и 2) являются непрерывными. Структура МТ ВПС несколько отличается от рассмотренной для ХТ ВПС [41]. Так, в случае кислотной формы полимера 2, хотя он и является непрерывной фазой с распределенными в нем доменами полимера 1 (размер доменов 50—150 нм), степень смешения выражена в меньшей мере, чем для ХТ ВПС. При полной нейтрализации здесь также происходит инверсия фаз, однако наблюдается большой разброс доменов полимера 2 по размерам: от 500 до 2000 нм с небольшим содержанием еще меньших доменов (400—100 нм). Индивидуальные «островки» полимера 2 представляют собой ячейки с вкрапленными в них доменами полимера 1.

Изменение степени фазовой непрерывности с увеличением степени нейтрализации фрагментов полиметакриловой кислоты в полимере 2 — важная особенность термопластичных ВПС. Причиной таких изменений структуры при переходе от кислотной к солевой форме, по мнению авторов [39—41], является изменение вязкости расплавов этих разновидностей полимера 2, что было показано экспериментально [39]. Как пра-

вило, полимер с меньшей вязкостью стремился стать непрерывной фазой, как например, полимер 2 в кислотной форме. Возрастание степени нейтрализации приводило к росту вязкости расплава полимера 2 и он становился дисперсной фазой. Естественно, что соотношение компонентов также оказывает заметное влияние на фазовую непрерывность в ВПС.

На основании морфологических данных для исследованных ХТ ВПС построена обобщенная диаграмма «фазовой непрерывности» [39], которая характеризует изменение степени непрерывности при изменении соотношения компонентов в ВПС и степени нейтрализации групп полимера 2.

Для многих составов ХТ ВПС инверсия фаз хотя и наблюдается, однако часто она остается незавершенной, т. е. имеет место в некоторой степени непрерывность обеих фаз, что связывается с примерно одинаковой вязкостью расплавов обоих полимеров в ВПС [39].

Таким образом, изучение морфологии термоупрочненных иономерсодержащих ВПС показывает, что они, как и обычные ВПС, характеризуются высокой степенью гетерогенности, но, в отличие от последних, характеризуются более тонкой структурой (особенно ХТ ВПС) с меньшими размерами доменов, чем в обычных ВПС и смесях полимеров. Кроме того, характер структуры этих ВПС можно изменять в широких пределах, меняя содержание солевых групп в иономере.

В отличие от метода электронной микроскопии, метод малоуглового рентгеновского рассеяния позволяет получить более полную информацию о структуре полимера, в частности, определить размеры гетерогенных включений в пределах 1—100 нм и другие характеристики неоднородностей в аморфных системах. Такая оценка проведена для ВПС на основе сетчатого полиуретана неионной формы и полиуретанового иономера [43]. Иономер получен на основе полиоксипропиленгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ), 2,2-диметилэтаноламина и 1,5-дibромпентана.

Анализ широкоугловых дифрактограмм индивидуальных полимеров, составляющих ВПС, показал, что они являются типичными аморфными полимерами с более или менее развитой гетерогенностью, обусловленной сегрегацией жестких и гибких блоков в полиуретанах [22]. Возможна количественная оценка степени сегрегации на основании сопоставления теоретического значения среднего квадрата флуктуации электронной плотности $\bar{\Delta\rho}^2$ и величины среднего квадрата электронной плотности реальной исследуемой системы $\bar{\Delta\rho}^2$: вводится параметр $\alpha = \bar{\Delta\rho}^2 / \bar{\Delta\rho}_c^2$ [22]. Величина $\bar{\Delta\rho}_c^2$ характеризует так называемую «идеальную» двухфазную систему, в которой микрообласти имеют плотности чистых компонентов, а толщина межфазного слоя стремится к нулю. Значение $\bar{\Delta\rho}^2$ зависит как от электронной плотности компонентов, так и от степени их сегрегации в системе. Результаты расчетов α , $\bar{\Delta\rho}^2$ и $\bar{\Delta\rho}_c^2$ для индивидуальных сеток (полиуретана неионной формы и полиуретанового иономера) показали, что величины $\bar{\Delta\rho}_c^2$ различаются незначительно; в то же время $\bar{\Delta\rho}^2$ для полиуретана на два порядка больше, чем для иономера. Соответственно и степень сегрегации α для полиуретана в восемь раз выше, чем для иономера. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о больших отклонениях исходных сеток от идеальной двухфазной структуры.

Взаимопроникающие полимерные сетки на основе полиуретана и полиуретанового иономера, как показали широкоугловые дифрактограммы, также являются аморфными полимерами. Данные малоугловых рентгеновских исследований образцов ВПС свидетельствуют о существенной модификации гетерогенной структуры сетчатых компонентов в результате формирования системы. Прежде всего, наблюдаются качественные различия дифрактограмм исходных компонентов и ВПС большинства исследуемых составов. Дифракционные кривые для ВПС более диффузные, на многих кривых наблюдаются по два максимума интенсивности, выраженных в различной степени. Особенно заметным явля-

етсяся отличие дифракционных кривых для ВПС с малыми добавками иономера от кривой рассеяния для полиуретана ионной формы. Авторы [43] предположили, что введение небольших количеств иономера в полиуретан обусловливает при формировании ВПС образование микрообластей, периодичность распределения которых определяется микрофазовым распределением полиуретана и иономера, что приводит к возникновению первого максимума на кривых малоуглового рассеяния. Второй максимум отнесен к проявлению периодичности на уровне блоков различной химической природы в полиуретане. Максимумы на кривых малоуглового рассеяния для ВПС средних составов выражены очень слабо. Это свидетельствует о том, что периодичность на уровне распределения полиуретана и иономера и на уровне гибких и жестких блоков значительной нарушается.

Для получения дальнейшей информации о характере проявляющейся гетерогенности в исследованных ВПС авторы [43] провели сопоставление экспериментальных значений $\bar{\Delta\rho}^2$ с теоретическими рассчитанными $\bar{\Delta\rho_c}^2$ с учетом различных моделей гетерогенной структуры. При расчетах $\bar{\Delta\rho_c}^2$ были приняты три модели. Первая модель предполагает микрофазовое разделение с образованием полиуретана и иономера, внутри которых происходит полное смещение гибких и жестких блоков. В отличие от первой, во второй модели предполагается полное разделение блоков различной природы в микрообластях полиуретана и иономера. Третья модель, так же, как и две предыдущих, предполагает полное разделение полиуретана и иономера, но, в отличие от первой и второй моделей, предусматривает сохранение в микрообластях полиуретана и иономера той степени сегрегации, которая характерна для индивидуальных сеток. Результаты расчетов показали, что лучшее приближение для описания гетерогенной структуры ВПС дает третья модель.

Следует отметить, что в случае принятия третьей модели величины $\bar{\Delta\rho_c}^2$ превышают значение $\bar{\Delta\rho}^2$, особенно при больших содержаниях иономера. Это говорит о том, что микрообласти фазового разделения в реальных ВПС являются более «диффузными», чем это предполагается третьей моделью. Иными словами, для исследованной ВПС свойственна высокая степень смещения полиуретана и иономера, что вообще характерно для тех случаев, когда разделение фаз при формировании сложной полимерной системы останавливается на некоторой промежуточной стадии. Так же, как и в индивидуальных сетчатых полимерах, неполное разделение фаз может быть обусловлено торможением движения молекулярных цепей при формировании трехмерной структуры [22, 44]. Введение ионогенных групп в одну из составляющих, приводящее к образованию «ионных» сшивок, еще в большей степени тормозит фазовое разделение. Результаты морфологических исследований иономерсодержащих ВПС, представленные в предыдущем разделе, подтверждают эти предположения.

Таким образом, морфологические и рентгенографические исследования иономерсодержащих ВПС свидетельствуют о сложной структуре систем этого типа с различными уровнями гетерогенности: гетерогенность на уровне составляющих компонентов и гетерогенность внутри каждой из составляющих на уровне блоков различной химической природы и областей с различным содержанием ионогенных групп. Вероятно, как отмечается в [43], в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий в системах данного типа и в зависимости от предыстории таких систем возможно образование «диффузных» микрообластей фазового разделения с широким диапазоном значений степени сегрегации компонентов.

II. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Введение ионогенных групп в один из компонентов ВПС, даже в случае их близкой химической природы, как оказалось [45], обусловливает термодинамическую несовместимость компонентов в ВПС. Это было по-

казано на примере ВПС состава полиуретан — полиуретановый иономер, причем была исследована термодинамическая совместимость компонентов в зависимости от состава, рассчитаны коэффициенты взаимодиффузии растворителя, определена доля свободного объема и изменение ее при изменении соотношения компонентов в ВПС, рассмотрено влияние наполнителя на процессы термодинамического взаимодействия на границе раздела [45, 46, 47]. Полиуретаны получали на основе аддукта триметилолпропана с толуилендиизоцианатом (ТМП+2,4-ТДИ) и сополимера окиси пропилена с тетрагидрофураном [33] или полиокситетраметилен [45]. В качестве иономеров использовали полиуретановый иономер трехмерной структуры на основе полиоксипропиленгликоля (ММ 3000), 2,4-ТДИ, 2,2'-диметилмоноэтаноламина и 1,5-дигидропентана

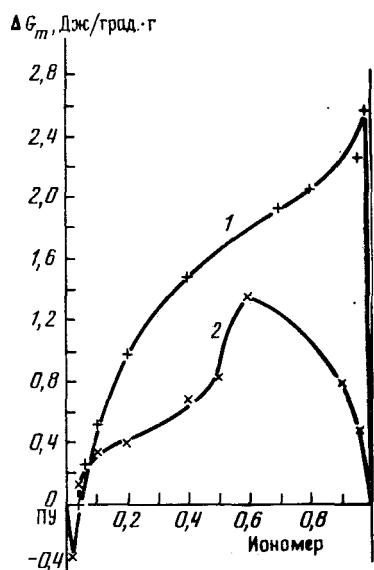


Рис. 2

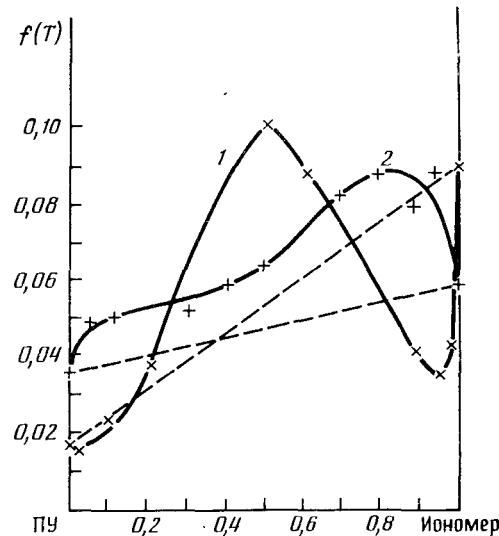


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость ΔG_m от состава для ВПС на основе полиуретана (ПУ) и иономера А (1) и Б (2) [45]

Рис. 3. Зависимость доли свободного объема $f(T)$ от соотношения компонентов для ВПС, содержащих иономер А (кривая 1) и иономер Б (кривая 2); пунктирными линиями показаны аддитивные зависимости [46]

[45] (иономер А) или линейный иономер на основе полиокситетраметилен, 2,4-ТДИ и калиевой соли диоксибензойной кислоты [45] (иономер Б).

На основании анализа изотерм сорбции органических паров образцами указанных ВПС и индивидуальными компонентами проведен расчет термодинамических параметров. Так, на основании концентрационной зависимости средней свободной энергии смешения растворителя с индивидуальными сетками и ВПС по методу, предложенному Тагер [48] нами рассчитано изменение свободной энергии смешения полиуретанов и полиуретановых иономеров в ВПС. На рис. 2 представлены результаты расчета. Видно, что практически во всем диапазоне составов ΔG_m имеет положительный знак, т. е. компоненты системы термодинамически несовместимы. При этом наибольшее расслоение наблюдается при средних составах (в случае иономера А) и при небольших содержаниях иономера Б в полиуретане. Исключение составляет область с малыми добавками иономера А, где величина ΔG_m отрицательна, т. е. имеет место совместимость компонентов. Как известно, совместимость в таких ограниченных пределах наблюдается для многих гетерофазных систем [49, 50]. Компоненты в системе полиуретан — линейный иономер (иономер Б), т. е. в полу-ВПС, несовместимы во всем диапазоне составов (рис. 2, кривая 2), причем степень несовместимости увеличивается с

ростом доли иономера. Таким образом, как видно из представленных данных, для полимеров даже очень близкой химической природы, составляющих ВПС, введение в один из компонентов ионогенных групп приводит к термодинамической несовместимости компонентов, что обуславливает гетерогенность получаемых систем, вызванную фазовым расслоением в процессе формирования ВПС.

Как уже отмечалось, в основе интерпретации большинства экспериментальных данных в области изучения свойств иономеров лежит концепция образования мультиплетов и кластеров [21]. Вероятно, способность иономера к ассоциации будет существенно влиять на процессы фазового разделения в иономерсодержащих ВПС. Можно полагать, что введение даже небольших количеств полиуретана в иономер линейного строения [46] приводит к резкому увеличению степени ассоциации последнего. Следует учесть, что полиуретан при его небольших добавках, по всей вероятности, не может образовать сплошную сетку по причинам, рассмотренным в [51], а будет диффузно распределяться в виде отдельных фрагментов в объеме иономера и способствовать самоассоциации иономера в системе ВПС. Самоассоциация иономера *B* облегчается также вследствие его линейного строения, что способствует в большей мере (по сравнению с трехмерным иономером *A*) проявлению подвижности сегментов и образованию ассоциатов ионных групп.

Процесс самоассоциации иономера, по-видимому, усиливает процесс микрофазового разделения в ВПС. В результате на концентрационной зависимости свободной энергии смешения компонентов наблюдается максимум в области малых добавок полиуретана (см. рис. 2). При большом содержании полиуретана в полу-ВПС (средние составы и область небольших концентраций иономера в полиуретане) процесс самоассоциации, вероятно, проявляется несколько меньше, так как формирование трехмерной структуры полиуретана, являющегося в этих областях составов матрицей, замедляет процесс фазового разделения в ВПС. Можно полагать, что условия фазового разделения в этих областях составов близки к таковым в ВПС, не содержащих иономеров [52, 53].

В результате микрофазового разделения в ВПС происходит перераспределение свободного объема [45–47]. Количественная обработка данных по сорбции паров низкомолекулярных веществ образцами ВПС с использованием теории Фуджиты [54, 55] позволила авторам работ [45–47] рассчитать долю свободного объема в иономерсодержащих ВПС.

Результаты представлены на рис. 3. Видно, что для ВПС, содержащей катион-активный иономер трехмерной структуры (иономер *A*), при небольших содержаниях компонентов значение $f(T)$ меньше аддитивной величины, в области же средних составов образцы ВПС характеризуются повышенной долей свободного объема; для ВПС, содержащей анион-активный иономер (иономер *B*), во всем диапазоне составов наблюдается отклонение $f(T)$ от аддитивной величины в сторону больших значений, т. е. для ВПС характерно повышение доли свободного объема.

Сравнивая концентрационные зависимости $f(T)$ и ΔG_m следует отметить наличие двух общих экстремумов (см. рис. 2 и 3, кривая 1) — минимума при малых долях иономера *A* в ВПС и максимума при средних составах, т. е. область совместимости характеризуется пониженной долей свободного объема по сравнению с индивидуальными компонентами, а область наибольшего расслоения системы характеризуется избыточным свободным объемом. Можно полагать, что самоассоциация катион-активного иономера в системе ВПС, ведущая к усилению сегрегации компонентов в таких системах, выражена в меньшей мере, чем в случае анион-активного иономера (по крайней мере, в области небольших содержаний одного из компонентов), так как для индивидуальных иономеров образование ассоциатов более характерно для анион-активных иономеров, как отмечалось ранее. Возможно, это обусловлено не только природой солевых центров, но и тем, что иономер *A* имеет сетчатое строение, а иономер *B* — линейное. В связи с изложенным выше для

ВПС с линейным иономером (иономер *Б*) в большей мере характерно-фазовое расслоение, сопровождающееся образованием рыхлых переходных областей [3], что обуславливает появление избыточного свободного объема во всем диапазоне составов (см. рис. 3, кривая 2).

Введение наполнителя в композиции при формировании ВПС вносит свои особенности в термодинамические свойства этих систем. Так, введение небольших количеств (2–10%) углеродных волокон в ВПС на основе полиуретана и иономера *А* приводит к снижению их сорбционной способности [47], причем наблюдается немонотонное уменьшение сорбции с ростом содержания наполнителя. Последнее может быть связано с конкурирующим действием двух одновременно протекающих процессов: процесса образования более плотного граничного слоя и связей полимер — наполнитель, приводящего к уменьшению сорбции, и процесса появления дефектов в сетке (уменьшение количества химических узлов, «свободных» концов в сетке), формирующейся в присутствии наполнителя, способствующего росту величины сорбции [51]. Следует отметить и тот факт, что при формировании в присутствии наполнителя двух полимерных сеток, имеющих различное сродство к нему, будет проходить избирательная адсорбция одного из полимеров; это приведет к изменению состава граничных слоев в окончательно сформированной структуре ВПС, а вместе с тем изменит величину сорбции паров низкомолекулярных веществ наполненными ВПС.

Для случая уменьшения сорбции в наполненных полимерах по сравнению с ненаполненными полимерами авторы работы [56] предложили термодинамический цикл, позволяющий оценить величину взаимодействия полимера с наполнителем.

Для экспериментального определения $\Delta G_{\text{п-н}}$ — свободной энергии образования связи полимер — наполнитель, которая является мерой взаимодействия полимера с наполнителем, используют изотермы сорбции паров органических растворителей свободным полимером, наполнителем и наполненным полимером [56]. Для расчета $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ используют уравнение:

$$\Delta G_{\text{п-н}}^* = \Delta G_1 + n\Delta G_2 - \Delta G_3$$

где ΔG_1 и ΔG_3 — свободные энергии взаимодействия полимера и наполненного полимера с большим количеством растворителя, ΔG_2 — свободная энергия взаимодействия наполнителя с большим количеством растворителя.

Расчет показал [47], что для системы полиуретан — углеродное волокно свободная энергия взаимодействия полимер — наполнитель $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ отрицательна в исследованной области содержаний наполнителя. Это свидетельствует о термодинамической устойчивости стабильности системы. Для полиуретанового иономера термодинамически устойчивой оказалась лишь композиция с небольшим (2%) содержанием углеродных волокон. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к дестабилизации системы, свободная энергия становится положительной. Более выгодными энергетически становятся контакты полимер — полимер, а не полимер — наполнитель. Следовательно, макромолекулы иономера хуже адсорбируются на углеродных волокнах, чем макромолекулы полиуретана.

Для наполненных ВПС знак $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ зависит от того, при каком соотношении компонентов вводится наполнитель в композицию, а именно: в области небольших содержаний иономера (до 10%) в наполненной ВПС величина $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ отрицательна, т. е. система термодинамически устойчива; при содержаниях иономера 30% и более величина $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ положительна, т. е. система дестабилизируется. Здесь, очевидно, следует учитывать влияние наполнителя на процессы микрофазового разделения, протекающие при формировании ВПС. Согласно концепции, развитой в работе [5], при формировании композиционных материалов на основе

тибридных связующих скорость микрофазового разделения и степень сегрегации в гибридном связующем зависят от взаимодействия компонентов с наполнителем. Так, при условии преимущественного взаимодействия одного из компонентов с наполнителем скорость микрофазового разделения возрастает и степень сегрегации должна быть большей. Вероятно, это реализуется при введении углеродного волокна в полиуретан-полиуретановую ВПС с содержанием иономера 30% и более, где величина $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ положительна. При небольших содержаниях иономера, несмотря на возможное усиление скорости микрофазового разделения под влиянием наполнителя, величина $\Delta G_{\text{п-н}}^*$ остается отрицательной.

IV. НАБУХАНИЕ ИОНОМЕРСОДЕРЖАЩИХ ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК

Авторы работ [33, 34, 57] исследовали набухание иономерсодержащих ВПС, полученных методом последовательного отверждения, причем ионогенные группы вводили как в один из компонентов ВПС [57], так и в оба [33, 34]. Для набухания ВПС на основе сшитого полистирола (сетка 1) и сополимера акрилата аммония с этилакрилатом (сетка 2) использовали толуол («хороший растворитель» для сетки 1) и воду («хороший растворитель» для сетки 2). Экспериментальные величины набухания сопоставляли с рассчитанными, исходя из правила аддитивности и предположения о том, что сетки не влияют друг на друга. Оказалось, что все исследованные образцы ВПС набухают хорошо в воде и толуоле, однако в значительно меньшей степени (в 3–6 раз меньше), чем дает расчет по правилу аддитивности. Такое поведение, по мнению авторов, косвенно свидетельствует о непрерывности обеих сеток в системе ВПС [57].

В работах [33, 34] проведено подробное исследование набухания сшитых полистирола, поливинилпиридина и ВПС на их основе, не содержащих и содержащих ионогенные группы различных типов: путем сульфирования фенильного кольца полистирола получен анионсодержащий компонент ВПС; катионсодержащий компонент получен при кватернизации пиридинового кольца путем обработки поливинилпиридина раствором метилфторсульфоната [33, 34]. Результаты по набуханию ВПС и составляющих ее компонентов, не содержащих ионогенные группы, анализировали с помощью уравнений Флори–Ренера [58] и Тиле–Кохена [59]. Последнее уравнение выведено на основании уравнения Флори–Ренера с целью применения для гомо-ВПС, т. е. для ВПС на основе двух или более полимеров одной и той же химической природы, так называемых «ВПС Миллара» [60]. В конечном виде уравнение имеет вид:

$$\ln(1 - v_1 - v_2) + v_1 + v_2 + \psi_s(v_1 + v_2)^2 = V_s(v_1)'(1/v_1^0)^{2/3} \times \\ \times (v_1^{1/3} - v_1/2) - v_s(v_2)'(v_2^{0.2/3}v_2^{1/3} - v_2/2) \quad (1)$$

где v_1 и v_2 — объемные доли полимеров 1 и 2 в набухшем состоянии, v_1^0, v_2^0 — то же в ненабухшем состоянии, ψ_s — параметр взаимодействия полимер — растворитель, V_s — молярный объем растворителя, v_1' и v_2' — плотность сшивки полимеров 1 и 2 в моль/см³, которую находят по уравнению Флори–Ренера, $(1/v_2^0)^{2/3}$ — поправочный коэффициент (фронт-фактор) на изменение внутренней энергии при набухании.

При анализе данных по набуханию ВПС, не содержащих ионогенные группы, сопоставляли экспериментально полученные значения объемной доли полимера в набухших образцах ВПС — v с рассчитанными по уравнению (1), в котором $v = v_1 + v_2$. В результате сделан вывод о том, что по крайней мере в набухшем состоянии в исследованных ВПС не наблюдаются дополнительные химические и физические сшивки, которые можно было бы ожидать при образовании ВПС. Введение ионогенных групп в ВПС на основе полистирола и поливинилпиридина вносит свои особенности в поведение образцов при набухании. Так, при набухании в воде различным pH величина v (максимум набухания) наименьшая в слабо-

кислой или нейтральной среде для всех составов ВПС [33]. Значение v возрастает при этом с ростом содержания квантанизованного поливинилпиридина, т. е. сульфирированный ПС набухает в большей степени, чем кватернизированный ПВП. Добавление NaCl в воду приводит к различному поведению ВПС в зависимости от состава: для образцов, обогащенных сульфирированным ПС, наблюдаются по-прежнему минимумальные значения v в нейтральной и слабокислой средах; для образцов обогащенных кватернизированным ПВП, наблюдается максимальное значение v (т. е. минимум набухания в этих средах). Наблюдаемые различия в набухании ионогенных ВПС в зависимости от состава «растворителя» объяснены экранирующим эффектом, возникающим при добавлении в данном случае ионов Na^+ и Cl^- , которые влияют на электростатическое отталкивание ионов в самой сетке [33, 60]. Таким образом, введение ионогенных групп в ВПС позволяет в широких пределах изменять степень взаимодействия этих систем с растворителями в зависимости от состава, что существенно при использовании ВПС в качестве ионообменных смол и мембран.

На основании анализа результатов исследования набухания образцов ВПС, состоящих из сополимера стирола с дивинилбензолом (СТ + +ДВБ) и сополимера метакриловой кислоты с дивинилбензолом (МА + +ДВБ), сделана попытка [61] предложить критерии степени взаимопроникновения в ВПС. Указанные ВПС получены методом последовательного отверждения: сначала получали образцы сополимера СТ + ДВБ, затем их подвергали набуханию в смеси мономеров МА + ДВБ с последующей полимеризацией системы. Получены ВПС в H^+ - и Na^+ -формах и исследовано набухание индивидуальных компонентов и ВПС в ряде растворителей. Определение плотности сшивки из данных по набуханию показало, что экспериментальные величины v_e (эффективной плотности узлов в сетке) образцов ВПС значительно больше рассчитанных по правилу аддитивности. Приняв, что ВПС является гетерогенной системой, условно состоящей из трех фаз (фазы отдельных компонентов и переходная область), и проанализировав данные по набуханию, авторы работы [61] предложили следующие критерии степени взаимопроникновения в ВПС: 1) разность между суммой удельных объемов гелей сеток 1 и 2 и удельным объемом геля ВПС

$$\Delta V = V_1 \cdot v_1 (1 - P_1) + V_2 \cdot v_2 (1 - P_2) - V_e (1 - P_e) \quad (2)$$

и 2) разность между объемной долей сополимера в геле ВПС и суммой объемных долей сополимеров в геле сеток 1 и 2:

$$\Delta v_g = v_{g_e} - (v_{g_1} \cdot v_1 + v_{g_2} \cdot v_2) \quad (3)$$

где V_1 , V_2 , V_e — удельные объемы сеток 1 и 2 в ВПС, v_1 и v_2 — объемные доли сеток 1 и 2 в ВПС, P_1 и P_e — пористости сеток 1 и ВПС, v_{g_1} , v_{g_2} и v_{g_e} — объемные доли сополимера в геле сеток 1 и 2 и ВПС.

Предложенные критерии, как и критерий взаимопроникновения Фриша [62], приемлемы только в том случае, когда количество узлов в сетках индивидуальных компонентов идентично таковому для компонентов в системе ВПС, что практически не наблюдается, так как ВПС относится к микронаполненным системам [3], к которым применимы все концепции, развитые для наполненных полимеров [51]. В связи с этим предложенные критерии взаимопроникновения нельзя считать бесспорными. Наиболее приемлемым критерием степени взаимопроникновения является, по-видимому, степень сегрегации, как отмечалось выше (см. гл. II).

Тот факт, что экспериментальная величина v_e и другие параметры значительно отличаются от рассчитанных по правилу аддитивности для иономерсодержащих ВПС [61], свидетельствует не только и не столько об увеличении степени взаимопроникновения в ВПС, сколько об особенностях систем такого рода, обусловленных усилением самоассоциации иономерной компоненты в системе ВПС. К обсуждению этого вопроса мы вернемся позднее.

V. МЕХАНИЧЕСКИЕ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА, ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДОВ

При исследовании изменения механических свойств в зависимости от состава для иономерных ВПС обнаружена такая же закономерность, как и для ВПС других типов и смесей линейных полимеров, а именно, экстремальный характер изменения свойств при изменении соотношения компонентов. Так, для ВПС, состоящей из полиуретана и полиуретанового иономера [46], обнаружено экстремальное возрастание разрывной прочности при небольших содержаниях (5%) полиуретанового иономера [43]. При этом неожиданно возрастает и величина деформации при разрыве. Экстремальное изменение свойств с составом является общей закономерностью для бинарных систем: смесей линейных полимеров, ВПС, полу-ВПС, наполненных полимеров. Причины этого явления, несомненно, связаны с особенностями структурных изменений композиций при изменении их состава, однако, несмотря на ряд попыток объяснить наблюдаемые экстремумы для различных систем, общего объяснения этим явлениям пока не дано.

Способ получения иономерсодержащих ВПС существенно влияет на их механические и релаксационные свойства. Это показано на примере термопластичных ВПС: химически и механически смешанные ВПС на основе сополимеров стирола, этилена и бутилена (сополимер 1), а также стирола, метакриловой кислоты и изопрена (сополимер 2) (ХТ ВПС и МТ ВПС соответственно), различаются по некоторым механическим показателям. Прежде всего следует отметить, что как ХТ ВПС, так и МТ ВПС с иономерной составляющей в кислотной форме обладают более низкими прочностными показателями, чем ВПС с иономерной составляющей в солевой форме [40]. Нейтрализация сополимера 2 приводит к тому, что образующийся более жесткий компонент (иономер) играет роль своеобразного наполнителя для сополимера 1, а это ведет к повышению механических характеристик ВПС. Что касается ХТ ВПС, то они обладают более высокой прочностью на разрыв и большим удлинением при разрыве, но более низким модулем упругости по сравнению с МТ ВПС. Такое изменение механических показателей, по мнению авторов [18], связано с морфологией этих ВПС, а именно: более низкий модуль упругости ХТ ВПС обусловлен большей степенью дисперсности сополимера 2 (иономера) в матрице сополимера 1.

Для указанных выше систем исследованы также релаксационные свойства [40, 41]. На основании данных по температурной зависимости мнимой части E'' комплексного модуля E^* установлено, что индивидуальный сополимер 1 имеет две температуры стеклования: первую, равную -60°C и обусловленную наличием блоков этилена и бутилена, вторую — при 102°C , связанную со стеклованием стирольных блоков. Иономер проявляет одну температуру стеклования при 140°C . Эти три температуры стеклования проявляются и на кривых температурной зависимости E'' для ХТ ВПС, без каких-либо отклонений, что свидетельствует о незначительном смешении на молекулярном уровне компонентов в рассматриваемых системах, в отличие от систем полиуретан — полиуретановый иономер [43], о котором говорилось выше.

Для описания механических свойств рассматриваемых ВПС применены теоретические модели Такаянаги, Будянского, Дэвиса и Кернера [40]. Оказалось, что точнее всего экспериментальные данные описываются уравнением Дэвиса, предполагающим непрерывность обеих фаз в двухфазной системе. При этом для МТ ВПС, вероятно, более характерна непрерывность обеих фаз, так как уравнение Дэвиса лучше описывает механические свойства МТ ВПС, чем ХТ ВПС. Этот вывод непосредственно иллюстрируется данными электронной микроскопии, приведенными в предыдущей главе, о «двойной» непрерывности фаз.

Родственными иономерсодержащим ВПС являются системы, один из компонентов которых — полиэлектролит типа акриловой кислоты и ее производных. Такие системы исследованы в работе [63], изучены их ре-

лаксационные свойства. Это ВПС и полу-ВПС на основе полиоксиэтилена (ПОЭ) и полиакриловой кислоты (ПАК), полученные методом последовательного отверждения. Полиоксиэтилен молекулярной массы 7800—9000 растворяли в смеси мономера, сшивателя (дивинилбензола) и инициатора (перекиси бензоила), затем проводили полимеризацию. Таким образом получали полу-ВПС. Полные ВПС получены путем набухания предварительно сшитого ПОЭ в смеси мономера и сшивателя с последующей полимеризацией. Изучение динамических механических свойств полученных полу- и полных ВПС показало, что на кривых температурной зависимости E'' и $\text{tg } \delta$ для образцов средних и близких к ним составов наблюдается единственный максимум, свидетельствующий об одном температурном переходе в системах такого рода. Таким образом, исследованные образцы являются однофазными. Для образцов с преимущественным содержанием ПАК, в частности, для полу-ВПС с 75 масс.-% ПАК, наблюдаются два максимума: один соответствует таковому для ВПС с эквимолярным составом компонентов, второй — температуре стеклования ПАК. В случае полной ВПС примерно того же состава второй максимум резко не проявляется: на кривой имеется только небольшое плечо. Для полу-ВПС и ВПС, обогащенных ПОЭ, наблюдается один широкий переход с максимумом при температуре, несколько ниже температуры плавления ПОЭ.

Эти результаты трактуются с позиций образования комплексов между молекулами ПОЭ и ПАК вследствие возникновения водородных связей между COOH-группой кислоты и атомами кислорода ПОЭ [63].

Вопрос об ассоциации, ПАК и ПОЭ по мере полимеризации акриловой кислоты в присутствии ПОЭ одним из авторов работы [63] был рассмотрен ранее [64—66]. Предполагается, что образование однофазной системы, как следует из данных динамического механического анализа, в ВПС и полу-ВПС средних и близких к ним составов обусловлено именно комплексообразованием. Для ВПС с небольшим содержанием ПАК, по мнению авторов [63], характерно микрофазовое разделение доменов ПОЭ и доменов комплексов ПОЭ+ПАК; для ВПС с высоким содержанием ПАК соответственно идет микрофазовое разделение доменов ПАК и комплексов. При этом степень микрофазового разделения, или сегрегации, более выражена для полу-ВПС, чем для полной ВПС, что объясняется предварительной сшивкой ПОЭ при получении полных ВПС. Взаимопроникновением компонентов и образованием межполимерных комплексов можно, вероятно, объяснить и уменьшение степени кристалличности ПОЭ в системе полу- и полных ВПС [63].

Анализ прочностных показателей ВПС на основе ПОЭ и ПАК [63] или полиметакриловой кислоты [67, 68] позволил выявить одну особенность систем этого рода, важную с практической точки зрения: при небольших механических напряжениях наблюдается значительное удлинение образцов ВПС, что обусловлено возможной диссоциацией комплексов ПОЭ+кислота и их перестройкой под действием напряжения.

Особенности взаимодействия между компонентами и молекулярная подвижность в ВПС на основе полимеров родственной природы (полиуретанов) исследованы в работе [69]. Методом ЯМР-спектроскопии исследовали температурную зависимость второго момента линии поглощения ΔH^2 для ВПС на основе полиуретана (ПУ) и полиуретанового иономера (ПУИ). Последний получен при взаимодействии олиготетраметиленгликоля, ТДИ и натриевой соли диоксибензойной кислоты.

Для ПУ на кривой температурной зависимости ΔH^2 наблюдали три основных перехода: в низкотемпературной области (-130°C) переход I, связанный с размораживанием молекулярной подвижности метильных групп [70], переход II, который начинается при -90°C и обусловлен заторможенным вращением метиленовых групп, и переход III при -10°C , связанный, вероятно, с началом сегментального движения больших частей молекул [71], возможно, отрезков цепей полиуретана между поперечными сшивками. В отличие от ПУ, для ПУИ резко выраженных температурных переходов не наблюдается: при повышении температу-

ры происходит постепенное уменьшение ΔH^2_2 . Для образцов ВПС сохраняются переходы I и II, но происходит сдвиг перехода II в сторону более низких температур при изменении содержания иономера. Переход II, наблюдаемый при небольших содержаниях мономера, при увеличении количества последнего «размывается».

Сохранение в ВПС переходов, присущих индивидуальным компонентам, свидетельствует о существовании в них двух фаз, несмотря на близкую химическую природу компонентов. В двухфазной системе между компонентами могут осуществляться межмолекулярные взаимодействия разного рода. О характере взаимодействий между ПУ и ПУИ в ВПС судили по величине $(\Delta H^2_2)_{\text{вз}}$, которая определяется следующим образом:

$$(\Delta H^2_2)_{\text{вз}} = (\Delta H^2_2)_{\text{эксп}} - (\Delta H^2_2)_{\text{теор}}$$

где $(\Delta H^2_2)_{\text{теор}}$ — второй момент линии поглощения двухкомпонентной системы, рассчитанный по правилу аддитивности. Величина $(\Delta H^2_2)_{\text{вз}}$ может принимать положительные или отрицательные значения при условии существования межмолекулярного взаимодействия между компонентами системы, несмотря на отсутствие химических превращений. При отсутствии взаимодействий $(\Delta H^2_2)_{\text{эксп}} = 0$. Значения $(\Delta H^2_2)_{\text{вз}}$ для всех образцов ВПС при самой низкой использованной температуре (-130°C), как показали расчеты, отрицательны, что свидетельствует о возрастании молекулярной подвижности в ВПС по сравнению с индивидуальными компонентами. Исследование термодинамической совместимости компонентов в ВПС этого типа, как следует из гл. II, показало, что компоненты системы несовместимы (свободная энергия положительна). Поэтому в исследованной системе, как и в неионогенных ВПС, наблюдается расложение в процессе ее формирования, приводящее к образованию переходной области, которая, как и в неионогенных ВПС, обладает рыхлой структурой, о чем свидетельствуют отрицательные значения $(\Delta H^2_2)_{\text{вз}}$.

Расчет энергии активации переходов в ВПС и ее составляющих показал, что величина энергии активации E изменяется неаддитивно и немонотонно с составом. Для неионогенных ВПС величина E переходов изменялась также немонотонно с составом: однако для всех образцов ВПС значение E всегда было ниже аддитивных величин и меньше, чем для индивидуальных компонентов [72], что было объяснено образованием рыхлой переходной области, облегчающей молекулярные движения в ней. В ионогенных ВПС значение E меньше аддитивной величины только для образцов ВПС, содержащих до 20—30% иономера. При больших содержаниях иономера E выше аддитивной величины.

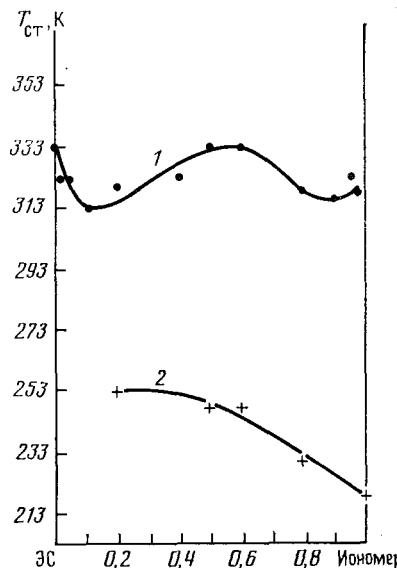
При трактовке этих результатов авторы работы [69] учитывают концепцию образования мультиплетов и кластеров в иономерах, развивающую в ряде исследований [6, 21, 73, 74]. Возможно, способность к самоассоциации иономера в системе ВПС будет усиливать процесс микрофазового разделения. Вместе с тем образование рыхлой переходной области, обладающей избыточным свободным объемом, облегчает процесс самоассоциации иономерной составляющей в системе ВПС по сравнению с индивидуальным иономером. Вероятно, ассоциация ионогенных групп является определяющей в изменении молекулярной подвижности в ВПС при содержаниях иономера в ней 20—30%, и в результате приводит к возрастанию E по сравнению с аддитивной величиной. При меньших содержаниях иономера, когда матрицей является ПУ, процесс самоассоциации иономерной составляющей не так ярко выражен и молекулярные движения в системе определяются, главным образом, существованием переходной области. В этом случае E меньше аддитивной величины.

Изучение температурных переходов в системе эпоксидная смола — полиуретановый иономер (на основе полиоксипропиленгликоля, ТДИ, диметилэтаноламина и дибромпентана) [75] показало, что для ВПС всех составов наблюдаются два перехода, лежащие в области температур стеклования составляющих сеток. Однако в ВПС происходит сдвиг температур стеклования по температурной шкале, о чем свидетельствует

рис. 4. Видно, что температура перехода, обусловленная стеклованием эпоксидной смолы (рис. 4, кривая 1), в ВПС изменяется с составом по кривой, имеющей два минимума примерно при 10%-ном содержании каждого из компонентов. Второй переход, лежащий в области отрицательных температур, связанный со стеклованием полиуретанового иономера (рис. 4, кривая 2), с увеличением доли эпоксидной смолы в ВПС сдвигается в область более высоких температур.

Полученные результаты трактуются авторами [75] с точки зрения уровня завершенности процессов микрофазового разделения и степени сегрегации. При небольшой степени сегрегации, приводящей к образованию значительной доли межфазных областей, так же как и при смешении на молекулярном уровне, температурные переходы, свойственные от-

Рис. 4. Изменение температуры стеклования при изменении состава для ВПС на основе полиуретана и эпоксидной смолы (ЭС): 1 — температура стеклования эпоксидной смолы, 2 — температура стеклования полиуретанового иономера [75]



дельным компонентам, могут не проявляться [76]. Наличие же двух температур стеклования в ВПС свидетельствует о достаточно высокой степени сегрегации компонентов даже в области небольших содержаний каждого из них. В области же средних составов, где температура стеклования эпоксидной смолы в ВПС примерно равна таковой для чистой эпоксидной смолы, степень сегрегации, вероятно, очень высока, фазовое расслоение протекает до высокой степени.

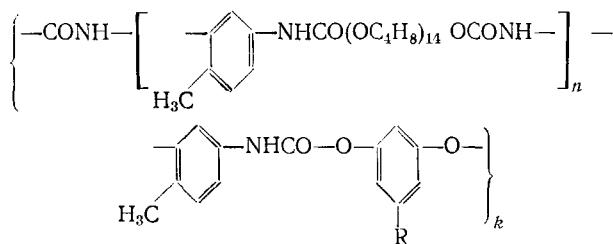
Таким образом, образование ионных «швивок» в ВПС, происходящее в результате введения в один из компонентов ионогенных групп, оказывает существенное влияние на механические и релаксационные свойства. Это связано, по-видимому, с усилением степени сегрегации составляющих компонентов системы, обусловленным усилением ассоциации ионогенных групп в ВПС по сравнению с чистым иономером. Возможно, с ассоциацией ионогенных групп связано и значительное отклонение экспериментальных значений v_e от теоретических (см. гл. III), как следует из работы [61]: ассоциаты ионогенных групп являются своеобразными узлами сетки, что способствует возрастанию v_e .

Следует отметить, что вопрос об образовании мультиплетов и ассоциатов в индивидуальных иономерах различной природы до сих пор обсуждается в литературе. Анализ результатов исследований в этом направлении свидетельствует о том, что определяющее влияние на процесс ассоциации оказывает природа ионогенных групп: как правило, для анионсодержащих иономеров ассоциаты обнаруживаются для полимеров различных классов; в катионсодержащих иономерах ассоциаты обнаруживаются реже. В настоящее время исследования в этом направлении ведутся весьма интенсивно [6, 20].

VI. АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

Известно, что клеи и покрытия на основе ВПС обладают хорошей адгезией к подложкам различной природы [3, 4]; однако систематические исследования адгезионных свойств этих покрытий, так же, как и покрытий на основе иономерсодержащих ВПС, в настоящее время отсутствуют. Можно полагать, что использование иономера в качестве одного из компонентов, составляющих ВПС, для получения клеев и покрытий позволит получать материалы, обладающие высокой адгезионной способностью и незначительной гидрофильностью (по сравнению с индивидуальными иономерами).

В работе [77] проведено исследование адгезии к различным подложкам (сталь, латунь, стекло, дюраль) покрытий на основе ВПС, состоящих из сетчатого полиуретана и полиуретановых иономеров общего строения:



где $n=1, 2, 3$; $R=\text{COOLi}, \text{COONa}, \text{COOK}$; k — степень полиприсоединения. Исследование влияния концентрации солевых групп в цепи изученных иономеров на величину адгезии (при отслаивании) показало, что увеличение концентрации солевых групп в структуре полимерной цепи (т. е. уменьшение n) повышает адгезионную прочность иономерных покрытий для всех исследуемых подложек (см. таблицу) то обстоятельство, что заметное увеличение адгезионной прочности иономеров наблюдается лишь при значительной концентрации в их составе солевых групп, делает эти полимеры малопригодными в качестве защитных покрытий из-за их высокой гидрофильности; однако использование их в качестве одного из компонентов покрытия дало хорошие результаты [71].

На рис. 5 представлены типичные кривые изменения квазиравновесной работы адгезии для покрытий на основе иономерсодержащих ВПС в зависимости от состава. Видно, что в области небольших содержаний каждого из компонентов наблюдается экстремальное возрастание адгезии; особенно ярко это выражено в области небольших содержаний иономера. При этом гидрофильность покрытий незначительна, что важно

Влияние природы противоиона и концентрации солевых групп на адгезионную прочность (Н/м) покрытий к субстратам различной природы *

| Природа солеобразователя | Сталь | | | Стекло | | |
|--------------------------|--------|-------|--------|---------|---------|---------|
| | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ |
| Соль лития | 340 | 220 | 180 | 280 | 210 | 140 |
| Соль натрия | 280 | 200 | 170 | 230 | 160 | 130 |
| Соль калия | 220 | 200 | 100÷95 | 210 | 180 | 130 |
| Природа солеобразователя | Дюраль | | | Латунь | | |
| | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ | $n=1$ | $n=2$ | $n=3$ |
| Соль лития | 220 | 170 | 95 | 320 | 240 | 220 |
| Соль натрия | 160 | 140 | 100 | 310 | 180÷200 | 200÷220 |
| Соль калия | 90 | 120 | 75 | 212÷200 | 180 | 110 |

* Температура формирования покрытий 80° С.

с практической точки зрения. Экстремум на графике зависимости изменения гидрофильтрости от концентрационного состава ВПС соответствует, вероятно, области концентраций, при которых иономерная компонента становится непрерывной фазой.

При получении покрытий на процесс формирования ВПС накладывается влияние твердой поверхности подложки, т. е. возможна избирательная адсорбция того или другого компонента на поверхности, а это способствует неравномерному распределению компонентов в граничном слое покрытия. Так, анализ значений поверхностного натяжения, а также данных температурной зависимости адгезионной прочности указанных выше покрытий позволил авторам работы [77] сделать вывод об ориентации на поверхности субстрата полярных групп иономерной компонен-

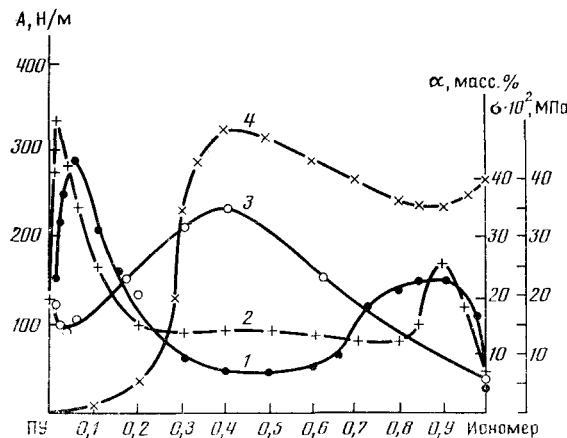


Рис. 5. Зависимость величины квазиравновесной работы адгезии A (1, 2), гидрофильтрости α (3) и внутренних напряжений σ (4) от соотношения компонентов [77]

ты, что способствует росту адгезии покрытия. Основная же особенность, наблюдаемая на зависимости величины адгезии от состава ВПС, заключается в наличии экстремумов.

Можно предположить, что до некоторого состава микрообласти одного из компонентов, распределенные в матрице другого компонента, играют роль усиливающего наполнителя и способствуют улучшению ряда характеристик материалов на основе ВПС, в частности, адгезии покрытий. В области же средних и близких к ним составов наблюдается обращение фаз — компонент, играющий роль микронаполнителя, постепенно становится матрицей; в этой области, как правило, ухудшаются как механические, так и адгезионные свойства (см. рис. 5, кривые 1, 2). В результате процессов постепенного превращения компонента-наполнителя в компонент-матрицу создаются напряженные структуры, о чем, свидетельствует, например, значительное возрастание внутренних напряжений в покрытиях (см. рис. 5, кривая 3). Это, в свою очередь, ведет к падению величины адгезии.

Таким образом, использование иономера в качестве одного из компонентов при получении покрытий на основе ВПС позволяет получить покрытия, адгезионная прочность которых значительно превышает значения прочности индивидуальных компонентов. Для более детального выяснения причин этого явления необходимо дальнейшее проведение исследований в этой области с использованием более широкого круга систем.

* * *

*

Таким образом, проведенный выше анализ литературных данных свидетельствует о том, что введение ионогенных групп в системы типа ВПС приводит к существенному изменению механических, структурных, релаксационных свойств материалов, получаемых на основе таких ВПС. В от-

личие от неионогенных ВПС, изменение свойств которых достигается только варьированием соотношения компонентов в системе, в случае применения иономерсодержащих ВПС возможна более широкая вариация свойств получаемых материалов путем изменения количества и природы солевых групп в иономерном компоненте ВПС. Как видно из обзора, работы по получению и исследованию иономерных ВПС стали появляться только в последние 5—7 лет. Однако судя по некоторым сообщениям [78], исследования в этом направлении расширяются: предполагается синтезировать новые ВПС с ионогенными группами в обоих составляющих компонентах, имеющими противоположные заряды. Разрабатываются способы получения ВПС, в которых образуются межполимерные комплексы [67, 68].

Использование в качестве компонентов ВПС полимеров более сложной химической природы с активными группами в цепях, естественно, усложняет процесс формирования такой системы, существенно изменяет конечные ее свойства. Однако сравнительного исследования ВПС, состоящих из полимеров одной и той же химической природы с ионогенными группами и без них, пока не проведено. Тем не менее, судя по представленным выше результатам структурных исследований иономерсодержащих ВПС, условия протекания химических реакций, а также условия микрофазового разделения в этих системах будут отличаться от таковых в неионогенных ВПС. Проведение исследований в этих направлениях — задача ближайшего будущего.

Итак, иономерсодержащие ВПС являются новым типом гибридных связующих, применение которых позволит осуществить более сложную комбинацию различных структурных состояний полимеров и создать большие возможности для регулирования физико-механических свойств полимерных материалов, полученных на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 138.
2. Пол Д., Ньюмен С. В кн.: Полимерные смеси, т. 2. М.: Мир, 1981, с. 5.
3. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. В кн.: Взаимопроникающие полимерные сетки. Киев: Наук. думка, 1979.
4. Sperling L. H. In: *Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials*. New York: Plenum Press, 1981.
5. Липатов Ю. С. Механика композит. материалов, 1983, № 5, с. 771.
6. Macknight W. J., Eatnest T. R. J. *Polym. Sci., Macromolecul. Rev.*, 1981, v. 16, p. 41.
7. Macknight W. J., Taggart W. J., Stein R. S. J. *Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1974, v. 45, p. 113.
8. Marx C. J., Kontsky J. A., Cooper S. J. *Polym. Sci.*, 1971, v. B9, p. 167.
9. Marx C. J., Canfield D. F., Cooper S. J. *Macromolecules*, 1983, v. 6, p. 344.
10. Липатов Ю. С., Ноенко В. Г. В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, вып. 21, с. 83.
11. Виленский В. А., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С., Гончарова Л. Б., Греков А. П., Вишневский В. Е. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, с. 1390.
12. Eisenberg A., Navratil M. J. J. *Polym. Sci.*, 1972, v. B10, p. 537.
13. Eisenberg A., Navratil M. J. *Macromolecules*, 1973, v. 6, p. 344.
14. Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Рафиков С. Р. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 722.
15. Греков А. П. В сб.: Синтез и физико-химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1977, вып. 21, с. 48.
16. Энциклопедия полимеров, т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1972, с. 867.
17. Hsu W. J., Geirke T. D. *Macromolecules*, 1982, v. 15, p. 101.
18. Rees R., Vanghan D. Amer. Chem. Soc. *Polym. Prepr.*, 1965, v. 6, p. 287.
19. Somoano R., Jen S. P. S., Rembaum A. J. *Polym. Sci.*, 1970, v. B8, p. 467.
20. Bazain C. G., Eisenberg A. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1981, v. 20, p. 271.
21. Eisenberg A. *Macromolecules*, 1970, v. 3, p. 147.
22. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. В кн.: Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев: Наук. думка, 1982, с. 295.
23. Meyer C. T., Pineri M. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1978, v. 16, p. 569.
24. Hwang J. K., Yang C. Z., Cooper C. G. *Polym. Eng. Sci.*, 1981, v. 21, p. 1027.
25. Лаптий С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П., Литвин И. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23Б, с. 760.
26. Лаптий С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. Докл. АН УССР, сер. Б, 1980, № 2, с. 54.
27. Лаптий С. В., Яковенко А. Г., Ватулев В. Н., Керча Ю. Ю., Ярошенко В. В., Греков А. П. В сб.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1982, вып. 14, с. 40.

28. Лаптий С. В., Керча Ю. Ю., Корсакова Л. Н., Поляцкова Н. В., Шевченко В. В., Кузьмина В. А., Василевская Г. А. Укр. хим. журн., 1983, т. 49, с. 84.

29. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Цукрук В. В., Дмитрук Н. В., Шевченко В. В., Василевская Г. А., Поляцкова Н. В. Докл. АН УССР, сер. Б, 1982, № 7, с. 53.

30. Miller J. A., Hwang K. S., Cooper S. Z. J. Macromol. Sci., Ed. Phys., 1983, v. B 22, p. 321.

31. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. В кн.: Структура и свойства полиуретанов. Киев: Наук. думка, 1970, с. 129.

32. Dieterich S. C., Keberle W., Witt H. Angew. Chem., 1970, B. 82, № 2, S. 53.

33. Hargest S. C., Manson J. A., Sperling L. H. J. Appl. Polym. Sci., 1980, v. 25, p. 468.

34. Sperling L. H., Forlenz V. A., Manson J. A. J. Polym. Sci., Polym. Letters, Ed., 1975, v. 13, p. 713.

35. Donatelli A. A., Sperling L. H., Thomas D. A. Macromolecules, 1976, v. 9, p. 671.

36. Donatelli A. A., Sperling L. H., Thomas D. A. J. Appl. Polym. Sci., 1977, v. 21, p. 1189.

37. Siegfried D. L., Thomas D. A., Sperling L. H. Ibid., 1981, v. 26, p. 141.

38. Sperling L. H. Modern Plastics, 1981, № 10, p. 74.

39. Siegfried D. L., Thomas D. A., Sperling L. H. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 177.

40. Siegfried D. L., Thomas D. A., Sperling L. H. Polym. Eng. and Sci., 1981, v. 21, № 1, p. 39.

41. Siegfried D. L., Thomas D. A., Sperling L. H. J. Amer. Chem. Soc. Polym. Prep., 1980, v. 21, p. 186.

42. Yeo J. K., Sperling L. H., Thomas D. A. J. Appl. Polym. Sci., 1981, v. 26, p. 3283.

43. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. Докл. АН УССР, сер. Б, 1982, № 4, с. 32.

44. Липатов Ю. С., Шилов В. В. В сб.: Композиционные полимерные материалы, Киев: Наук. думка, 1981, вып. 11, с. 16.

45. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24 А, с. 110.

46. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я., Скиба С. И. Там же, 1984, т. 26 А, с. 2265.

47. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я., Сергеев В. П. В сб.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наук. думка, 1983, вып. 18, с. 26.

48. Тагер А. А. Высокомолекуляр. соединения, 1972, т. 14 А, с. 2690.

49. Кулезнев В. Н. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. М.: Химия, 1974, с. 16.

50. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Игнатова Т. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 637.

51. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 304.

52. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Богданович В. А., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М. Высокомолекуляр. соединения, 1980, т. 22 А, с. 1359.

53. Липатов Ю. С., Нестеров А. Е., Сергеева Л. М., Карабанова Л. В., Игнатова Т. Д. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, с. 637.

54. Kishimoto A., Fujita H. J. Phys. Chem., 1960, v. 65, p. 594.

55. Fujita H. F. Hochpolymer. Fortschr., 1961, B. 3, № 1, S. 1.

56. Clark-Monks C., Ellias B. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1973, v. 11, p. 2089.

57. Sperling L. H., Mihalakis E. N. J. Appl. Polym. Sci., 1973, v. 17, p. 3811.

58. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Plenum Press, 1953.

59. Thiele J. L., Cohen R. E. Polym. Eng. Sci., 1979, v. 19, p. 284.

60. Drago R. S., Vogel G. S., Needham T. E. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 6014.

61. Kolarz B. N. Angew. Makromol. Chem., 1980, B. 90, № 2, S. 167.

62. Klempner D., Frisch H. L., Frisch K. C. J. Elastoplastics, 1971, v. 3, № 1, p. 2.

63. Adachi H., Nishi S., Kotaka T. Polym. J., 1982, v. 14, p. 985.

64. Осада Е., Антипина А. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 399.

65. Паписов И. М., Кабанов В. А., Осада Е., Лескано Брито М., Реймонт Ж., Геоздецкий А. Н. Высокомолекуляр. соединения, 1972, т. 14А, с. 2462.

66. Tsuchida E., Osada Y. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1975, v. 13, p. 559.

67. Adachi H., Kotaka T. Reports on Progr. in Polym. Physics in Japan, 1980, v. 23, p. 371.

68. Adachi H., Kotaka T. Polym. J., 1982, v. 14, p. 379.

69. Липатов Ю. С., Храмова Т. С., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24 Б, с. 612.

70. Gutowsky H. S., Pake G. E. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, p. 162.

71. Mlettes R., Rochow E. G. J. Polym. Sci., A-2, 1966, v. 4, p. 375.

72. Липатов Ю. С., Карабанова Л. В., Сергеева Л. М., Горичко Э. Я. Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24 А, с. 110.

73. Eisenberg A. Pure Appl. Chem., 1976, v. 46, p. 171.

74. Eisenberg A., Bavratiil M. Macromolecules, 1973, v. 6, p. 604.

75. Липатов Ю. С. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1985, т. 27 А, с. 1690.

76. Липатов Ю. С., Розовицкий В. Ф., Маслак Ю. Б. Там же, 1984, т. 26 А, с. 1029.

77. Липатов Ю. С. и др. Там же, 1984, т. 26 Б, с. 643.

78. Frisch K. C. et al. SAE Technical Paper Series, 1982, № 820422, p. 1.

СОДЕРЖАНИЕ ТОМА LV

ВЫПУСК 1

| | |
|--|----|
| Лужков В. Б., Богданов Г. Н. Квантовомеханические расчеты в изучении противополюсных соединений | 3 |
| Минскер К. С., Карпасас М. М., Заиков Г. Е. Строение активных центров и стереорегулирование в процессе ионно-координационной полимеризации α -олефинов и 1,3-дieneов на катализаторах Циглера — Натта | 29 |
| Зильберман Е. Н. Реакции нитрилсодержащих полимеров | 62 |
| Авторский указатель (1977—1981) | 79 |
| Предметный указатель (1977—1981) | 96 |

ВЫПУСК 2

| | |
|--|-----|
| Мясников И. А., Григорьев Е. И., Цивенко В. И. Электронно-возбужденные атомы и молекулы в системах твердое тело — газ | 161 |
| Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г. Комплексы циркония в синтезе и катализе | 191 |
| Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. π -Сопряжение в ароматических соединениях элементов | 225 |
| Аллатова Н. М., Забусова С. Е., Томилов А. П. Восстановление органических соединений сольватированными электронами, генерированными электрохимически | 251 |
| Коридзе А. А. Ферроцинилкарбкатионы и родственные катионные комплексы. Строение и механизм стабилизации | 277 |
| Леменовский Д. А., Федин В. П. Биядерные металлоцены | 303 |
| Иоффе Д. В. Стерины как комплексообразователи | 333 |

ВЫПУСК 3

| | |
|--|-----|
| Жидомиров Г. М., Чувылкин Н. Д. Квантовохимические методы в катализе | 353 |
| Крылов О. В., Берман А. Д. Физические методы исследования катализа <i>in situ</i> | 371 |
| Мастихин В. М., Замараев К. И. Исследование гетерогенного катализа методом ядерного магнитного резонанса | 387 |
| Кочубей Д. И. Исследование гетерогенных катализаторов методом EXAFS | 418 |
| Швец В. А. Применение ЭПР и УФ-спектроскопии к исследованию координационно ионассыщенных ионов переходных элементов на поверхности катализаторов | 427 |
| Скляров А. В. Реакции на поверхностях катализаторов в условиях программируемого нагрева | 450 |
| Савченко В. И. Исследование хемосорбции кислорода и реакции окисления окиси углерода на металлах | 462 |
| Юрченко Э. Н. Применение мессбауэровской спектроскопии для изучения Sn-содержащих катализаторов | 477 |
| Ермаков Ю. И. Исследование природы активного компонента нанесенных сульфидных катализаторов | 499 |
| Гудков Б. С. Применение дейтерия для исследования гетерогенного органического катализа | 517 |

ВЫПУСК 4

| | |
|--|-----|
| Овчинников А. А., Болдырев А. И. Компьютерная химия | 539 |
| Ададуров Г. А. Экспериментальные исследования быстропротекающих химических процессов в условиях динамического сжатия | 555 |
| Бацанов С. С. Неорганическая химия высоких динамических давлений | 579 |
| Цирельсон В. Г., Нозик Ю. З., Урусов В. С. Дифракционные методы исследования электронной плотности и динамики решетки кристаллов | 608 |
| Кампар В. Э., Нейланд О. Я. Степень переноса заряда в донорно-акцепторных системах π - π -типа | 637 |
| Овруцкий В. М., Проценко Л. Д. Гидразиды кислот фосфора | 652 |
| Халатур П. Г., Плетнева С. Г., Марченко Г. Н. Машинное моделирование плотных полимерных систем | 679 |

ВЫПУСК 5

| | |
|---|-----|
| Каплан И. Г., Митерев А. М. Специфика взаимодействия ионизирующего излучения с молекулярной средой и роль треков в радиационной химии | 713 |
| Селиванов С. И., Ершов Б. А. Применение спектроскопии ЯМР высокого разрешения для изучения быстрых неравновесных реакций | 743 |
| Лопырев В. А., Ларина Л. И., Вакульская Т. И. Количественная оценка электронных эффектов заместителей в пятичленных азотсодержащих ароматических гетероциклах | 769 |

Нефедов В. Д., Кочина Т. А., Синотова Е. Н. Современное состояние проблемы силициево-ионов

794

[Наметкин Н. С., Тюрик В. Д., Кукина М. А.] Халькогенкарбональные кластеры железа

815

Евстигнеева Р. М., Мягкова Г. И. Лейкотриены — природные биологически активные метаболиты полиненасыщенных кислот

843

ВЫПУСК 6

Гамбарян Н. П., Рохлин Е. М. Особенности химических свойств фторсодержащих ненасыщенных соединений

885

[Чеботин В. Н.] Сопряженная химическая диффузия ионов и электронов в нестехиометрических кристаллах

914

Шаинян Б. А. Реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения у винильного центра

942

Захаркин Л. И., Кобак В. В., Жигарёва Г. Г. Полиэтические металлобораны, металлокарбораны и металлогетеробораны с фрагментом $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}$ в полизэдре

974

Другов Ю. С., Березкин В. Г. Реакционно-сорбционный метод газохроматографического определения примесей в воздухе

999

Прокофьев А. К. Формы следовых элементов в абиотических фазах природных водных сред

1024

ВЫПУСК 7

Берсукер И. Б. Концепция вибрационных взаимодействий в современной химии

1057

Тальзин В. П., Нашельский А. Я. Фосфид индия — получение и свойства

1083

Разуваев Г. А., Бревнова Т. Н., Семенов В. В. Реакции окислительного расщепления кремния — кремний-связи

1096

Томас Б., Гроссманн Г. ЯМР-спектроскопия циклофосфазенов, меченные ^{15}N

1124

Рабинович И. Б., Калякин Н. В., Русанов А. Л., Коршак В. В. Физико-химические основы реакций внутримолекулярной циклодегидратации форполимеров

1147

Яновский С. М. Применение хромадистилляции для дозирования больших проб в газовой хроматографии при определении примесей

1162

Матвеева Е. Д., Курц А. Л., Бундель Ю. Г. Синтез феромонов *Lepidoptera*

1198

ВЫПУСК 8

Девятых Г. Г., Сенников П. Г., Яньков С. В. Роль молекулярных комплексов в процессах глубокой очистки веществ

1233

Крылов В. С., Дамаскин Б. Б., Кирьянов В. А. Современное состояние и проблемы теории кинетики электродных реакций, сопровождаемых адсорбцией неактивных веществ и реагентов

1258

Шкловер В. Е., Тимофеева Т. В., Стручков Ю. Т. Реакции в органических кристаллах

1282

Матвеенко В. Н., Кирсанов Е. А. Поверхностные явления в нематических жидких кристаллах

1319

Тарасевич А. С., Болдескул И. Е., Кухарь В. П. Стереохимические аспекты димеризации фосфазосоединений

1341

Голубчиков О. А., Березин Б. Д. Прикладные аспекты химии порфиринов

1361

Микся А. И., Заикин В. Г. Реакционная хромато-масс-спектрометрия

1390

ВЫПУСК 9

Кузнецов В. В. Внешнесферные комплексы в аналитической химии

1409

Степин Б. Д., Степина С. П. Полинидоидаты, содержащие пять и более атомов иода

1434

Юффа А. Я., Лисичкин Г. В. Кластерные и полиядерные гетерогенные металлокомплексные катализаторы

1452

Эннан А. А., Гаврилова Л. А., Гельмбольт В. О. Дегидрофторирование комплексов тетрафторида кремния с азот- и кислородсодержащими донорными лигандами

1480

Дрыгина О. В., Гарновский А. Д. 1,3-Диполярное циклоприсоединение — общий метод синтеза гетероциклов с элементоорганическими заместителями

1495

Калякин А. А., Варфоломеев С. Д. Каталитические свойства гидрогеназ

1524

Неплюев В. М., Базавова И. М., Лозинский М. О. Гемипальмовые сульфоны

1550

ВЫПУСК 10

Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н. Нетрадиционные окислители в препаративной координационной химии

1585

Колесов В. П., Козина М. П. Термохимия органических и галогенорганических соединений

1603

Смирнов В. А., Плотников В. Г. Спектрально-люминесцентные свойства ароматических радикалов и бирадикалов

1633

Базилевский М. П., Колдобский С. Г., Тихомиров В. А. Современные представления о механизме и реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения

1667

2107

| | |
|---|------|
| <i>Кулис Ю. Ю.</i> Кинетика и механизм переноса электрона в белках | 1699 |
| <i>Домбровский В. А., Грачева Е. В., Кочергин П. М.</i> Синтез простациклина и его аналогов | 1720 |

ВЫПУСК 11

| | |
|---|------|
| <i>Усов В. А., Тимохина Л. В., Воронков В. Г.</i> Нуклеофильное замещение в β -гетерофункциональных α, β -ненасыщенных фолиях иминия | 1761 |
| <i>Маршалкин М. Ф., Яхонтов Л. Н.</i> Реакции органических соединений с разрывом N—N-связей | 1785 |
| <i>Павлова Л. А., Давидович Ю. А., Рогожин С. В.</i> Алкилортезиры и их применение в органическом синтезе | 1803 |
| <i>Петров К. А., Чижов В. М., Покатун В. П., Агафонов С. В.</i> Способы получения арилфосфоновых, арилтиофосфоновых кислот и их производных | 1834 |
| <i>Дягилева Л. М., Александров Ю. А.</i> Реакционная способность цинк- и кадмий-органических соединений в реакциях разложения | 1854 |
| <i>Кобец Л. В., Умрайко Д. С.</i> Энергетика и природа связи в безводных соединениях уранила с ацидологандами | 1867 |
| <i>Розанцев Э. Г., Гольдфейн М. Д., Трубников А. В.</i> Стабильные радикалы в кинетике радикальной полимеризации винильных мономеров | 1881 |
| <i>Байрамов М. Р., Алиев С. М., Сергеев В. А., Шитиков В. К., Алиева С. Г.</i> Винилфенолы, олигомеры и полимеры на их основе | 1898 |
| <i>Ташмухамедов С. А., Акбаров Х. И., Тиллаев Р. С.</i> Межмолекулярные взаимодействия в растворах привитых сополимеров | 1920 |

ВЫПУСК 12

| | |
|---|------|
| <i>Дюмаев К. М.</i> Научно-технический прогресс в химических отраслях народного хозяйства | 1937 |
| <i>Легасов В. А., Бучаченко А. Л.</i> Проблемы современной химии | 1949 |
| <i>Виноградов М. Г., Ковалев И. П., Никишин Г. И.</i> Оксалильные комплексы в органическом синтезе | 1979 |
| <i>Салахов М. С., Исмаилов С. А.</i> Внутримолекулярное [4+2] циклоприсоединение | 2008 |
| <i>Коган Л. М.</i> Механизм реакции С-нитрозосоединений с алкенами | 2045 |
| <i>Гусев А. И., Алямовский С. И., Зайнутдин Ю. Г., Швейкин Г. П.</i> Структурные вакансии в соединениях переменного состава | 2067 |
| <i>Липатов Ю. С., Сергеева Л. М.</i> Физико-химические свойства иономерсодержащих взаимопроникающих полимерных сеток | 2086 |

ОПЕЧАТКА

В вып. 11 на с. 1918 в ссылке [98] вместо «ИНХП АН Азерб. ССР им. Ю. Г. Мамедалисова» следует читать «ИНХП им. Ю. Г. Мамедалиева АН Азерб. ССР».