

УДК 54(64+183):544.723.3

В.Н.Чорная, Г.Я.Менжерес, Т.Т.Годосийчук, А.Н.Горбатенко

ВЛИЯНИЕ ПОЛИБУТАДИЕНА РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СМЕСЕЙ

Изучена кинетика адсорбции полидиметилсилоксана и полибутадиена из растворов их смесей в зависимости от молекулярной массы одного из компонентов смеси. Рассчитаны значения доли связанных сегментов, степени заполнения поверхности, энергии адсорбционного взаимодействия. Обсуждается влияние молекулярной массы на адсорбционную активность, конформацию адсорбированных молекул преимущественно адсорбирующегося полимера.

ВВЕДЕНИЕ. Взаимодействие макромолекул с поверхностью твердых тел приводит к формированию адсорбционных слоев, которые в значительной степени определяют свойства полимерных композитов. Композиты на основе бинарных смесей полимеров и гибридных связующих характеризуются смешанными адсорбционными слоями, которые формируются в результате адсорбционного взаимодействия полимерных компонентов с наполнителями. Селективность адсорбции приводит к тому, что при адсорбции из многокомпонентных систем адсорбционный слой обогащается преимущественно адсорбирующимся компонентом, обладающим большим сродством к твердой поверхности.

Анализ литературных данных [1–4] свидетельствует о том, что конформации адсорбированных макромолекул, определяющие структуру адсорбционного слоя, а также его толщина существенно зависят от молекулярной массы полимеров. Однако влияние молекулярной массы на адсорбцию из растворов смесей полимеров практически не исследовалось, в частности, неизученными остаются вопросы, связанные с влиянием молекулярной массы одного полимерного компонента на адсорбцию и конформационное состояние адсорбированных макромолекул другого компонента.

В настоящей работе представлены результаты исследования по изучению влияния молекулярной массы одного из компонентов тройной системы полимер1—полимер2—растворитель, с учетом термодинамической совмести-

сти и полярности, на адсорбционную активность и конформации адсорбированных молекул другого полимерного компонента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Объектами исследования были бинарные растворы полидиметилсилоксана (ПДМС, $M_w=3200$), а также растворы смесей ПДМС с цис-1,4 полибутадиеновым каучуком (ПБ) двух молекулярных масс (M_w 3000 и 130000).

Исследуемые полимеры гибкоцепные (параметр термодинамической гибкости $\sigma_{\text{ПДМС}}=1.3$; $\sigma_{\text{ПБ}}=1.7$), несовместимые [5], отличаются между собой полярностью (дипольный момент $\mu_{\text{ПБ}}=0$; $\mu_{\text{ПДМС}}>0$).

В качестве растворителя использовали четыреххлористый углерод (CCl_4), адсорбента — аэросил, который перед проведением адсорбционных исследований прокаливали в муфельной печи для удаления физически связанной воды.

Значения критических концентраций для исследуемых полимерных компонентов $C^*_{\text{ПДМС}}=9.5$ г/100 мл; $C^*_{\text{ПБ}(3000)}=3.5$ г/100 мл; $C^*_{\text{ПБ}(130000)}=0.6$ г/100 мл получены по методике, представленной в работе [6].

Исследовали бинарные разбавленные ($C < C^*$) растворы, концентрация ПДМС составляла 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл, в растворах смесей полимеров концентрация каждого компонента была такая же, а их соотношение ПДМС : ПБ = 1:1.

Кинетику адсорбции изучали при 25 °С и соотношении адсорбент : раствор = 10 мг/мл.

Величину адсорбции (А, г/г) для каждого из полимеров в бинарных и тройных растворах рас-

© В.Н.Чорная, Г.Я.Менжерес, Т.Т.Годосийчук, А.Н.Горбатенко, 2015

считывали по изменению концентрации после адсорбции с помощью ИК-спектроскопии. Концентрацию ПБ определяли по полосе валентных колебаний $-\text{CH}=\text{CH}$ -групп, расположенных в области 3009 см^{-1} (рис. 1, спектр 1), а концентрация ПДМС — по полосе валентных колебаний $-\text{H}_3$ -групп при частоте 2964 см^{-1} (спектр 2). Характеристические полосы исследуемых полимеров, по которым устанавливали концентрацию в растворах их смесей в ИК-спектре, не перекрываются (спектр 3).

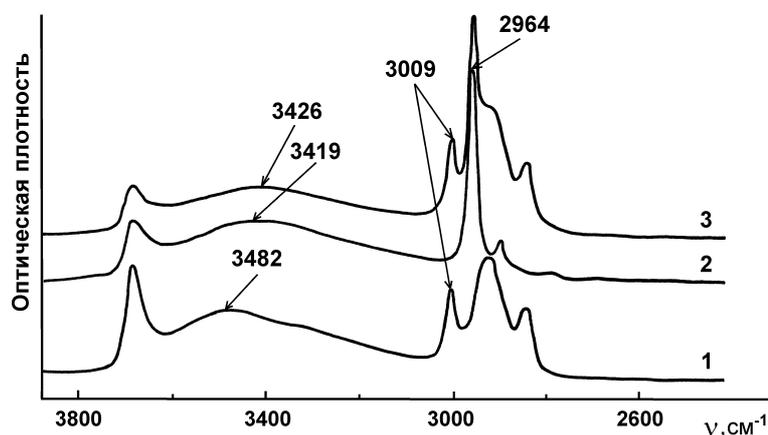


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров гелей аэросила после адсорбции из бинарных растворов ПБ (1) и ПДМС (2), а также из их смеси (3) в области валентных колебаний SiOH -групп.

Структура адсорбционного слоя, характеризующаяся конформациями адсорбированных макромолекул, была оценена долей связанных сегментов, непосредственно взаимодействующих с поверхностью. Для определения доли связанных сегментов ПДМС использовали метод ИК-спектроскопии, анализировали область валентных колебаний гидроксильных групп $\nu_{(\text{OH})}$ (2800 — 3600 см^{-1}) аэросила, аналогично работам [7, 8].

Степень заполнения поверхности характеризуется долей гидроксильных групп аэросила, участвующих в адсорбционном взаимодействии. Степень заполнения поверхности находили по методике, предложенной в работах [8, 9], в которой по данным ИК-спектроскопии оценивается интегральная интенсивность полос связанных и свободных SiOH -групп аэросила в области валентных колебаний.

Энергию адсорбционного взаимодействия мы рассчитывали по уравнению, предложенному в работе [10] и данным ИК-спектроскопии:

$$Q = 4.18[-1.6 + 0.41(\Delta\nu_{\text{OH}})^{0.5}],$$

где Q , кДж/моль сегментов — энергия адсорбционного взаимодействия функциональных групп адсорбированного полимера со свободными OH -группами на поверхности адсорбента; $\Delta\nu_{\text{OH}}$, см^{-1} — смещение валентной полосы в ИК-спектрах при переходе от свободных OH -групп к связанным.

Спектры регистрировали на ИК-спектрометре Тензор-37 с Фурье-преобразованием фирмы Bruker Optik (Германия). Погрешность измерения определяемых величин составляла не более $\pm 5\%$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Система ПДМС— CCl_4 . Важной особенностью полимерной адсорбции, при которой присутствие полимера в адсорбционном слое энергетически благоприятно, является увеличение эффективности разделения полимера между поверхностной и объемной фазами с увеличением его концентрации [1, 2]. Для полимера, адсорбирующегося из разбавленного раствора, должна образовываться сильная связь между его функциональными группами и активными центрами адсорбента, чтобы преодолеть увеличение свободной энергии, происходящее в результате перераспределения молекул полимера и растворителя на границе раздела фаз. При повышении концентрации раствора образование сильной адсорбционной связи осуществляется за счет увеличения количества энергетических контактов с поверхностью.

Кинетические исследования величины адсорбции (A , г/г), доли связанных сегментов (p) и степени заполнения поверхности (θ) в зависимости от концентрации раствора дают возможность проследить во времени за формированием адсорбционного слоя, структура которого и определяется количеством связей сегмент—поверхность.

На рис. 2 приведены кинетические кривые адсорбции из бинарных растворов ПДМС в CCl_4 для трех концентраций — 0.075, 0.3, 0.6 г/100 мл. Как было отмечено в экспериментальной части, для ПДМС — это область разбавленных растворов ($C < C^*$), в которой макромолекулы находятся на расстояниях, превышающих их

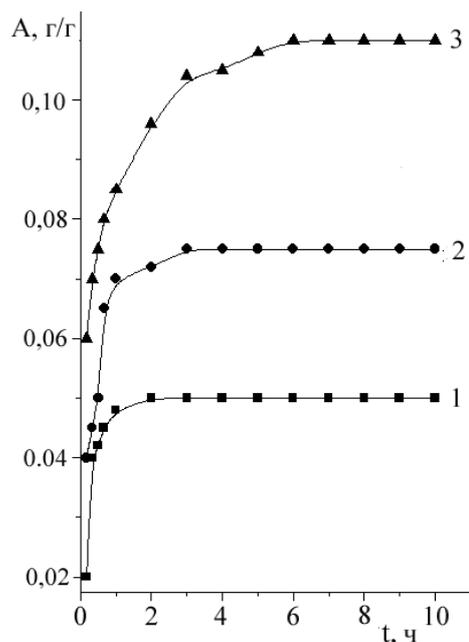


Рис. 2. Кинетические зависимости адсорбции из бинарных растворов ПДМС— CCl_4 при трех концентрациях: 1 — 0.075; 2 — 0.3; 3 — 0.6 г/100 мл.

собственные размеры. Для таких растворов характерно наличие значительных флуктуаций концентраций в объеме раствора: одни области содержат чистый растворитель, другие — набухшие полимерные клубки. В разбавленных растворах существует только внутримолекулярное взаимодействие, полимерные цепи не перекрываются (эффект исключенного объема). Из рис. 2 видно, что для всех концентраций количество адсорбированного ПДМС увеличивается во времени и кинетическая кривая приближается к равновесному значению. Вследствие этого прирост адсорбированного полимера во времени значительно замедляется, что характерно для всех концентраций, именно по этим данным была рассчитана скорость адсорбции.

На рис. 3 в логарифмических координатах представлены зависимости скорости адсорбции $\Delta V_{\text{адс}} = \Delta A / \Delta t$ от времени. Как видим, скорость адсорбции уменьшается по мере увеличения концентрации раствора. Следует отметить, что для трех исследованных концентраций ПДМС скорость адсорбции максимальна в первый момент контакта раствора с поверхностью адсорбента. Определяющим фактором при этом является скорость диффузии макромолекул к поверх-

ности. Гибкоцепные макромолекулы ПДМС в растворах меньших концентраций (0.075 и 0.3 г/100 мл) быстрее диффундируют к поверхности адсорбента по сравнению с таковыми из более концентрированного раствора (0.6 г/100 мл). В то же время с увеличением концентрации (рис. 2, кривая 3) мы наблюдаем заметный рост адсорбции ПДМС, что можно объяснить образованием большого числа контактов сегмент—поверхность, а также возрастанием взаимодействий между адсорбированными молекулами полимера внутри адсорбционного слоя (так называемые поперечные взаимодействия) [7, 11].

При адсорбции полимеров из разбавленного раствора в его объеме происходит уменьшение количества контактов полимер—растворитель и увеличение числа контактов растворитель—растворитель. Если растворитель плохой, контакты полимер—растворитель энергетически не столь благоприятны по сравнению с контактами растворитель—растворитель или полимер—полимер. Следовательно, плохой растворитель смещает равновесие в сторону увеличения адсорбции полимера. Более того, в таком растворе макромолекулы имеют более свернутые конформации, чем в хорошем растворителе, поэтому большее количество

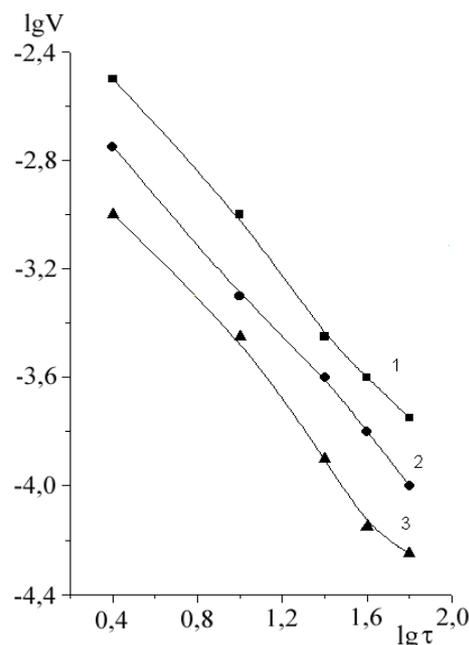


Рис. 3. Логарифмическая зависимость скорости адсорбции ПДМС из бинарных растворов при трех концентрациях (нумерация кривых та же, что и на рис. 2).

во полимера находится (размещается) в области раздела фаз. В термодинамическом отношении четыреххлористый углерод — плохой растворитель для ПДМС ($\chi_{12} = 0.52$), чем и объясняется значительная адсорбционная активность данного полимера и установленное увеличение его адсорбции с ростом концентрации (рис. 2).

Кроме исследования величины и скорости адсорбции, представляло интерес изучить динамику конформационных изменений молекул полимера в адсорбционном слое. В табл. 1 приведены значения доли связанных сегментов, характеризующие изменения конформаций адсорбированных молекул, при трех концентрациях ПДМС. Из таблицы следует, что в области сильно разбавленного раствора ($C = 0.075$ г/100 мл), где p приближается к единице, ПДМС адсорбируется на поверхности аэросила практически в плоской конформации. Это предполагает, что молекулы полимера адсорбируются независимо одна от другой, разрешая полимерным цепям распластываться на поверхности, и, таким образом, максимизировать энергетические контакты между их сегментами на поверхности.

Т а б л и ц а 1

Изменение во времени доли связанных сегментов (p) для ПДМС в бинарных и тройных растворах

τ , мин	II, C , г/100 мл			III, C , г/100 мл					
	0.075	0.3	0.6	ПБ, $M_w = 3000$			ПБ, $M_w = 150000$		
				0.075	0.3	0.6	0.075	0.3	0.6
5	0.95	0.90	0.80	0.85	0.80	0.75	0.80	0.75	0.7
600	0.90	0.85	0.75	0.80	0.75	0.70	0.75	0.70	0.65

П р и м е ч а н и е. II — бинарный раствор; III — тройной раствор, ПДМС в смеси с ПБ.

При увеличении концентрации ПДМС в растворе ($C = 0.3$ и 0.6 г/100 мл) доля связанных сегментов уменьшается, так как появляется ограничение на разворачивание полимерных цепей в связи с увеличением поперечных взаимодействий между адсорбированными молекулами. Формируется новая равновесная конформация с меньшим количеством сегментов, находящихся в прямом контакте с поверхностью и большим ко-

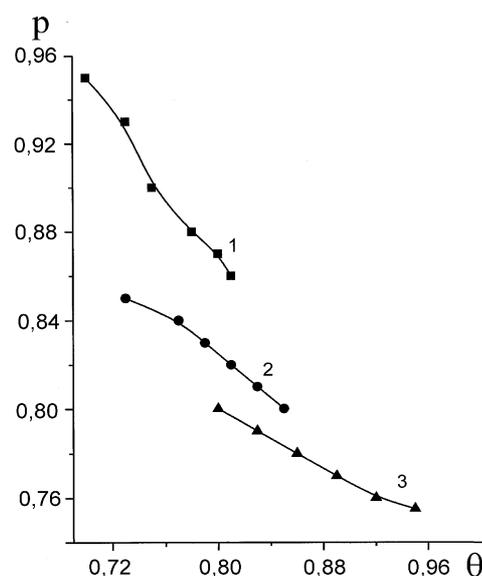


Рис. 4. Зависимость доли связанных сегментов ПДМС от степени покрытия поверхности при адсорбции из бинарных растворов (1) и из смеси с ПБ разной молекулярной массы: M_w 3000 (2) и 150000 (3).

личеством последовательностей сегментов, вытянутых в объем раствора.

Концентрационные изменения доли связанных сегментов во времени дополняются полученными значениями степени заполнения поверхности адсорбента (θ). По мере заполнения поверхности наблюдается резкое уменьшение доли связанных сегментов (рис. 4, кривая 1), свидетельствующее об изменении конформационных состояний адсорбированных молекул с целью достижения равновесных значений. Кроме того, важным фактором, влияющим на уменьшение доли связанных сегментов при высоких степенях заполнения, являются поперечные взаимодействия между адсорбированными молекулами [7, 11], препятствующие формированию развернутых, плоских конформаций.

Высокая адсорбционная активность ПДМС по отношению к аэросилу, которая подтверждается полученными величинами адсорбции (рис. 2) и значениями доли связанных сегментов (табл. 1), обусловлена образованием водородных связей между кислородом в главной цепи полимера и гидроксильными группами на поверхности адсорбента [12, 13].

Энергия адсорбционного взаимодействия,

рассчитанная нами из ИК-спектров по смещению полос валентных колебаний гидроксильных групп на поверхности аэросила от свободных к связанным, для ПДМС составляет 24.5 кДж/моль, что соответствует водородной связи [12, 13]. В данном адсорбционном исследовании представлялась важной оценка изменения энергии адсорбционного взаимодействия во времени. Было показано, что в процессе установления равновесия энергия адсорбционного взаимодействия несколько уменьшается (табл. 2). Этот результат прогнозируемый и обусловлен тем, что при достижении равновесной конформации макромолекула связывается с поверхностью меньшим числом своих сегментов, что также подтверждается значениями p (табл. 1).

Т а б л и ц а 2

Изменение энергии адсорбционного взаимодействия Q (кДж/моль) во времени для систем ПДМС— CCl_4 —аэросил и ПБ— CCl_4 —аэросил

τ , мин	$Q_{\text{ПДМС}}$	$Q_{\text{ПБ}}$	
		$M_w = 3000$	$M_w = 150000$
5	24.5	21.5	20.5
600	24.0	21.0	20.0

Система ПДМС—ПБ— CCl_4 . При рассмотрении адсорбционно-кинетических данных по растворам смесей полимеров необходимо учитывать специфику структурообразования в таких системах. В общем случае в тройных растворах полимер—полимер—растворитель, когда полимерные компоненты несовместимы между собой, проявляется тенденция к увеличению плотности флуктуаций за счет повышения степени ассоциации каждого компонента смеси в присутствии другого полимера [14, 15]. Присутствие второго полимерного компонента в смеси и увеличение его концентрации приводит к резкому уменьшению значения второго вириального коэффициента $A_{2(1+3)}$ вследствие снижения термодинамического качества растворителя [14, 15]. Ухудшение термодинамического качества растворителя (полимер+растворитель) усиливает процессы ассоциации каждого компонента в смеси.

Исследуемые полимеры ПДМС и ПБ являются несовместимыми, причем с ростом молеку-

лярной массы полибутадиена их совместимость ухудшается, а параметр термодинамического взаимодействия полимер—полимер (χ_{23}) соответственно увеличивается [16]. Несовместимые полимеры ПДМС и ПБ в общем растворителе в исследуемом диапазоне концентраций и молекулярных масс образуют термодинамически устойчивую систему, сохраняя при этом свои индивидуальные структурные характеристики, то есть не происходит взаимопроникновения полимерных клубков различной химической природы [17].

На рис. 5 представлены кинетические зависимости адсорбции из тройных растворов ПДМС—ПБ— CCl_4 для трех концентраций и двух значений молекулярной массы полибутадиена. Как видно из рисунка, наблюдается избирательная адсорбция ПДМС, приводящая к обогащению адсорбционного слоя его молекулами для всех исследуемых концентраций. Преимущественная адсорбция ПДМС обусловлена его большим сродством к поверхности адсорбента по сравнению с ПБ за счет образования прочных водородных связей, обладающих сильной энергией адсорбционного взаимодействия (табл. 2). С ростом концентрации полимеров в растворе их смесей и молекулярной массы ПБ адсорбция ПДМС увеличивается. Такое существенное возрастание адсорбции преимущественно адсорбирующегося компонента обусловлено, прежде всего, ухудшением термодинамического качества полимерного растворителя (ПБ+ CCl_4), а также значительным снижением адсорбционной активности ПБ в тройном растворе. Из литературных данных [18] следует, что с увеличением концентрации и молекулярной массы ПБ в его растворах усиливаются процессы агрегации, приводящие к образованию физической сетки зацеплений, ограничивающей сегментальную подвижность, что экспериментально подтверждается уширением полосы в ЯМР-спектре полибутадиена. Можно предположить, что столь интенсивные процессы агрегации в растворах ПБ, возрастающие в тройных растворах и с увеличением его молекулярной массы, приводят не только к заметному уменьшению адсорбции полибутадиена в смеси (рис. 5, кривые 1,2), но и к ее фактическому отсутствию при концентрации 0.6 г/100 мл.

Присутствие второго полимерного компонента в смеси (ПБ) и усиливающие процессы его

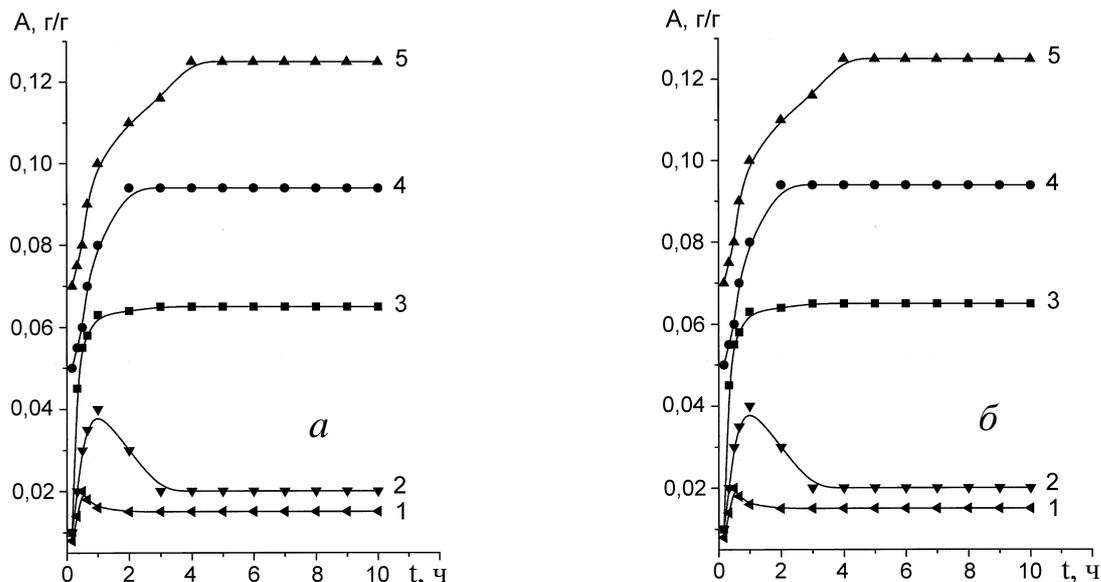


Рис. 5. Кинетические зависимости адсорбции из растворов смесей ПДМС—ПБ— CCl_4 (1, 2 — ПБ; 3–5 — ПДМС) при трех концентрациях: 2, 3 — 0.075; 1, 4 — 0.3; 5 — 0.6 г/100 мл. $M_w = 3000$ (а) и 15000 (б).

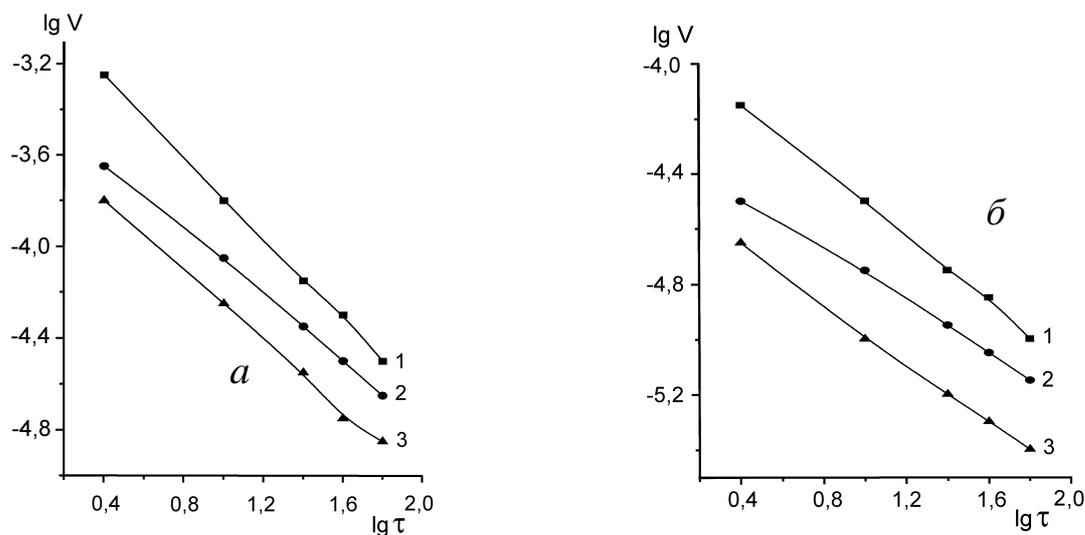


Рис. 6. Логарифмическая зависимость скорости адсорбции ПДМС из смеси с ПБ при трех концентрациях: 1 — 0.075; 2 — 0.3; 3 — 0.6 г/100 мл. $M_w = 3000$ (а) и 15000 (б).

самоорганизации несколько замедляют адсорбцию ПДМС, по сравнению с бинарным раствором, что хорошо видно из значений скорости адсорбции (рис. 6). С ростом молекулярной массы ПБ скорость адсорбции избирательно адсорбирующегося компонента ПДМС уменьшается.

Аналогично полученным нами результатам, согласно которым адсорбция селективно адсорбирующегося компонента увеличивается с ро-

стом молекулярной массы другого полимера, в литературе есть такие же данные для системы ПДМС—ПММА—трихлорэтилен—силикагель [19]. В этой статье исследовали адсорбцию из тройного раствора, содержащего смесь несовместимых полимеров. В присутствии второго полимера (ПДМС) адсорбционная способность первого (ПММА) значительно повышается; кроме того, чем выше молекулярная масса ПДМС, тем

больше адсорбция ПММА. Авторами было установлено, что такое увеличение адсорбции сопровождается уменьшением доли связанных сегментов (p). Уменьшение p объясняется наличием в адсорбционном слое более свернутых конформаций, что предполагает существование свободных активных центров адсорбента и, как следствие, увеличивается адсорбция избирательно адсорбирующегося компонента (ПММА).

При изучении структуры адсорбционного слоя в исследуемой нами системе ПДМС—ПБ— CCl_4 —аэросил также обнаружено уменьшение доли связанных сегментов ПДМС с ростом молекулярной массы ПБ (табл. 1). В процессе установления адсорбционного равновесия уменьшение p способствует адсорбции вновь поступающих из объема раствора молекул ПДМС. На такие конформационные перестройки в адсорбционном слое, увеличивающие адсорбционную активность ПДМС, благоприятно влияют несовместимость компонентов, ухудшение термодинамического качества полимерного растворителя (ПБ— CCl_4), агрегация макромолекул ПБ, возникающие поперечные взаимодействия между адсорбированными молекулами ПДМС.

Полученные данные по адсорбции ПДМС из смеси при разной молекулярной массе ПБ хорошо дополняются и объясняются представленными на рис. 4 зависимостями доли связанных сегментов от степени заполнения поверхности. Из рисунка видно, что установленное повышение адсорбции ПДМС в смеси с ростом молекулярной массы ПБ связано с увеличением степени заполнения поверхности за счет адсорбции вновь адсорбирующихся макромолекул в процессе установления равновесия. Такой механизм формирования равновесного адсорбционного слоя осуществляется в результате изменения конформации адсорбированных макромолекул от плоских (первичное связывание с поверхностью) до более свернутых с меньшим числом контактов сегмент—поверхность (уменьшается значение p).

Установление равновесной конформации адсорбированных макромолекул предусматривает определенную степень их ориентации в плоскости адсорбента в соответствии с требованием минимума внутренней энергии системы. Протекание таких процессов обуславливается, прежде всего, величиной свободной поверхности, доступной для вновь адсорбирующихся поли-

мерных молекул, гибкостью макроцепи, а также зависит от плотности упаковки макромолекул на поверхности.

По химической природе ПДМС является самым гибким полимером, поэтому можно предположить, что процессы диффузии макромолекул ПДМС из объема раствора и первичное связывание их с поверхностью, вхождение дополнительных молекул в образовавшийся адсорбционный слой, встраивание их в структуру адсорбционного слоя с целью достижения равновесных конформаций протекают быстро. А увеличение несовместимости ПДМС с ПБ с ростом молекулярной массы полибутадиена [16], вероятно, только способствует адсорбционной активности ПДМС, о чем и свидетельствуют полученные кинетические зависимости адсорбции (рис. 5).

ВЫВОДЫ. Таким образом, изучение кинетики адсорбции гибкоцепного ПДМС наглядно иллюстрирует динамику формирования структуры адсорбционного слоя. Показано, что главную роль в адсорбционной активности полимерных цепей ПДМС играет энергия адсорбционного взаимодействия, то есть его полярность и, соответственно, сродство к поверхности адсорбента. Скорость адсорбции зависит от концентрации исследуемого раствора, которая, в свою очередь, определяет конформацию адсорбированных макромолекул. При высокой степени заполнения поверхности важным фактором, определяющим структуру адсорбционного слоя, становятся поперечные взаимодействия между адсорбированными полимерными молекулами, которые с увеличением концентрации вызывают уменьшение доли непосредственно адсорбированных сегментов, приходящихся на одну молекулу.

При изучении кинетики адсорбции из смеси ПДМС—ПБ— CCl_4 установлено, что в начальный момент адсорбции степень заполнения поверхности пропорциональна времени и наблюдается адсорбция обоих полимерных компонентов. На более поздних стадиях адсорбция ПБ лимитируется барьером, состоящим из плотного адсорбционного слоя, образованного преимущественно адсорбирующимся компонентом ПДМС, характеризующимся большим сродством к поверхности адсорбента. Обнаружено, что активные в адсорбционном отношении молекулы ПДМС в большей степени адсорбируются из тройного раствора, чем из бинарного, причем адсорбция

полидиметилсилоксана увеличивается с ростом молекулярной массы полибутадиена.

РЕЗЮМЕ. Досліджено кінетику адсорбції полідиметилсилоксану і полібутадиєну з розчинів їх сумішей у залежності від молекулярної маси одного з компонентів суміші. Розраховано значення частки зв'язаних сегментів, ступеня заповнення поверхні, енергії адсорбційної взаємодії. Обговорюється вплив молекулярної маси на адсорбційну активність, конформацію адсорбованих молекул полімеру, який переважно адсорбується.

SUMMARY. Kinetics of polydimethylsiloxane and polybutadiene adsorption from the solutions of their mixtures has been studied depending on the molecular mass of one of the polymer. Values of bound segment fraction, surface coverage, and energy of adsorption interaction were calculated. The influence of the molecular mass of polymers onto adsorption activity and conformation of the preferably adsorbed polymer is discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lipatov Yu.S.* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -New York: Marcel Dekker Inc., 2004. -P. 1—18.
2. *Radeva Tsetska* // Encyclopedia of Surface and Colloid Science. -New York: Marcel Dekker Inc., 2002. -P. 547—557.
3. *Su Jiaye, Zhang Linxi* // Polymer. -2007. -**48**, № 25. -P. 7419—7430.

4. *Seyrek E., Hierrezuelo J., Sadeghpour A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. -2011. -**13**, № 28. -P. 12716—12719.
5. *Нестеров А.Е., Лунатов Ю.С.* Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. -Киев: Наук. думка, 1987.
6. *Lipatov Yu.S., Todosiichuk T.T., Chorna V.N.* // Composite Interfaces. -1994. -**2**, № 1. -P. 53—69.
7. *Brebner K.I., Brown G.R., Chahal R.S.* // Polymer. -1981. -**22**, № 1. -P. 56—61.
8. *Kawaguchi M., Kawarabayashi M., Nagata N. et al.* // Macromolecules. -1988. -**21**, № 8. -P. 1059—1062.
9. *Yamagiwa S., Kawaguchi M., Kawarabayashi M. et al.* // Ibid. -1989. -**22**, № 9. -P. 2199—2203.
10. *Dietz E.* // Makromol. Chem. -1976. -**177**. -S. 2113—2137.
11. *Brebner K.I., Chahal R.S., St.-Pierre L.E.* // Polymer. -1980. -**21**, № 5. -P. 533—540.
12. *Smith James S., Borodin O., Smith G.D., Kober Ed. M.* // J. Polym. Sci. B. -2007. -**45**, № 13. -P. 1599—1615.
13. *Koum Rami Al., Vaultot C., Schwartz D. et al.* // Ibid. -2010. -**48**, № 22. -P. 2371—2378.
14. *Колесов С.В., Кулиш Е.И., Сугаева Н.Н. и др.* // Пласт. массы. -2003. -№ 4. -С. 11—15.
15. *Кулезнев В.Н., Wolf В.А., Пожарнова Н.А.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -2002. -**44**, № 3. -С. 512—515.
16. *Allen G., Gee G., Nicholson J.P.* // Polymer. -1961. -**2**, № 1. -P. 8—17.
17. *Lipatov Yu., Chornaya V., Nesterov A., Todosiichuk T.* // Polymer Bull. -1984. -**12**. -P. 49—53.
18. *Podesva J., Dybal J., Spevacek J. et al.* // Macromolecules. -2001. -**34**, № 6. -P. 9023—9031.
19. *Botham R., Thies C.* // J. Polym. Sci. C. -1970. -**30**, № 4. -P. 369—380.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 30.01.2015