

PACS numbers: 61.05.cf, 61.43.Hv, 64.60.al, 64.70.pj, 81.07.Nb, 82.35.Jk, 82.70.Uv

## Наноструктуровані А–b–В–b–А триблок-кополімери з гідрофільними хемічно комплементарними компонентами

С. В. Федорчук, Т. Б. Желтоножська, Н. М. Пермякова, Ю. П. Гомза\*,  
М. Ю. Барабаш\*\*, Ю. А. Куницький\*\*

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,  
вул. Володимирська, 64,  
01033 Київ, Україна*

*\*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Харківське шосе, 48,  
02160 Київ, Україна*

*\*\*Технічний центр НАН України,  
вул. Покровська, 13,  
04070 Київ, Україна*

Досліджено структурні особливості триблок-кополімерів (ТБК) ПАА–b–PEO–b–ПАА, що здатні до формування водневозв'язаних внутрішньомолекулярних полікомплексів (ІнтраПК), яких синтезовано вільнорадикальною блок-кополімеризацією поліакриламідом з поліетиленгліколями різної молекулярної маси  $M_{\text{PEO}}$ . Виявлено мікрофазовий розподіл в аморфних областях структури ТБК з високими  $M_{\text{PEO}}$ . Доведено, що основна причина цих ефектів — комплексоутворення блоків PEO і ПАА за рахунок водневих зв'язків. На основі дослідження методами ширококутного розсіювання Рентгенових променів (WAXS) і малокутного розсіювання Рентгенових променів (SAXS) морфології їх блочної структури встановлено, що має місце повне руйнування кристалічної структури PEO в ТБК з  $M_{\text{PEO}} < 4 \cdot 10^4$  і різке зниження ступеня кристалічності PEO з  $M_{\text{PEO}} \geq 4 \cdot 10^4$ , яке обумовлено комплексоутворенням блоків PEO і ПАА. Виконано комп'ютерне моделювання профілів SAXS, що ґрунтується на підході Beaucage.

Triblock copolymers (TBC) of PAAm–b–PEO–b–PAAm forming the intramolecular polycomplexes (IntraPCs) with the hydrogen-bonded polymer components are fabricated by the free-radical block copolymerization of polyacrylamide with poly(ethylene glycols) of different molecular weight ( $M_{\text{PEO}}$ ). Microphase separation in amorphous regions of TBC structure at high values of  $M_{\text{PEO}}$  is revealed. As shown, the main cause of the effects observed is the complex formation of PEO and PAA blocks by hydrogen bonds. The morphology of their block structure is investigated using WAXS and SAXS methods. There are a complete failure of the crystal structure of PEO in TBCs at  $M_{\text{PEO}} < 4 \cdot 10^4$

and a sharp reduction in PEO crystallinity at  $M_{vPEO} \geq 4 \cdot 10^4$  that is caused by the complexation of PEO and PAAm blocks. The computer modelling of the data on SAXS profiles is carried out and based on the Beaucage approach.

Исследованы структурные особенности триблок-кополимеров (ТБК) ПAA–b–PEO–b–ПAA, способных к формированию водородносвязанных внутримолекулярных поликомплексов (ИнтраПК), которые были синтезированы свободнорадикальной блок-кополимеризацией полиакриламида с полиэтиленгликолями различной молекулярной массы  $M_{PEO}$ . Выявлено микрофазовое разделение в аморфных областях структуры ТБК с высокими  $M_{PEO}$ . Показано, что основная причина наблюдаемых эффектов — комплексобразование блоков ПEO и ПAA за счёт водородных связей. На основе исследования методами WAXS и SAXS морфологии их блочной структуры было установлено, что имеет место полное разрушение кристаллической структуры ПEO в ТБК с  $M_{vPEO} < 4 \cdot 10^4$  и резкое снижение степени кристалличности ПEO с  $M_{vPEO} \geq 4 \cdot 10^4$ , которое обусловлено комплексобразованием блоков ПEO и ПAA. Выполнено компьютерное моделирование профилей SAXS, основанное на подходе Beaucage.

**Ключові слова:** триблок-кополімер, фрактально організована структура, внутрішньомолекулярний полікомплекс, малокутнє розсіяння Рентгенових променів, ширококутнє розсіяння Рентгенових променів.

(Отримано 17 листопада 2010 р.)

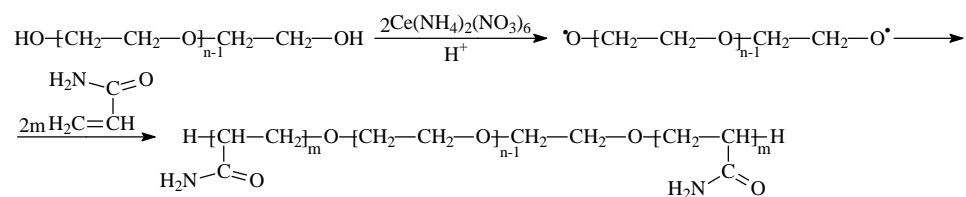
## 1. ВСТУП

Блок-кополімери відносяться до класу гетерополімерів, макромолекули яких складаються з двох і більше частин — блоків, поєднаних ковалентними зв'язками. Це призводить не до усереднення властивостей полімерних компонентів (як у випадку статистичних кополімерів), а до їх узагальнення (наприклад, до виникнення двох температур склування). Змінюючи абсолютні і відносні молекулярні маси ( $MM$ ) блоків, а відповідно, і структуру блок-кополімерів, можна одержати полімери із заданими властивостями [1]. Залежно від первинної структури ланцюга, хемічної будови мономерних одиниць, довжини блоків, їх кількості, гнучкості і розміщення в ланцюгу, в блок-кополімерах можуть відбуватися різні фазові перетворення: розшарування на мікрофази у розтопі, розчині і в блочному стані, кристалізація (топлення), поліморфні переходи, рідкокристалічне впорядкування [2]. Виникнення двофазної структури і повнота розшарування визначаються ступенем термодинамічної сумісності окремих блоків [3]. В області структурних досліджень кополімерів блочного типу до недавнього часу основні зусилля вчених були спрямовані на вивчення морфології блок-кополімерів з не взаємодіючими (термодинамічно несумісними) або слабо взаємодіючими (обмежено сумісними) полімерними компонентами [2–4].

В останні роки значну увагу приділяють також гідрофільним блок-кополімерам з гранично сумісними (хемічно комплементарними) компонентами, що здатні утворювати між блоками систему кооперативних нековалентних зв'язків: електростатичних, як в амфолітних (чи цвіттер-йонних) блок-кополімерах [5], а також водневих зв'язків, як наприклад, в блок- та прищеплених кополімерах на основі нейоногенних полімерів і полікислот [6, 7]. Такі блок-кополімери відносяться до інтрамолекулярних полікомплексів (ІнтраПК) [6] і є перспективними як функціональні мембрани, зв'язувальні в біотехнологіях та медицині, а також флокулянти і агенти зниження опору тертя турбулентного потоку [8]. Разом з тим, особливості їх структури у блочному стані залишаються мало відомими. В літературі зустрічається лише декілька робіт, де розглянута структура блок-кополімерів, що утворюють ІнтраПК [6, 7]. Враховуючи цей факт, в даній роботі проведено дослідження блочної структури ряду гідрофільних триблок-кополімерів (ТБК) ПАА-*b*-ПЕО-*b*-ПАА, що містять хемічно комплементарні блоки поліакриламід та поліетиленоксиду різної *ММ*, з використанням структурно-чутливих методів: диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) та ширококутного (WAXS) і малокутного (SAXS) розсіяння Рентгенових променів.

## 2. МАТЕРІЯЛИ І МЕТОДИ

Для синтезу ТБК використовували поліетиленгліколь фірми 'Merk' (Німеччина) з  $M_v = 1$  (ПЕГ1), 3 (ПЕГ2), 6 (ПЕГ3), 15 (ПЕГ4), 40 (ПЕГ5) і 100 кДа (ПЕГ6), ініціатор — діамонійгексанітратоцерат фірми 'Aldrich' (США), а також акриламід (АА) фірми 'Reanal' (Угорщина), який перекристалізували з хлороформу. Синтезу ТБК здійснювали методом радикальної блок-кополімеризації ПАА до ПЕГ з використанням окисно-відновного механізму утворення вільних радикалів:



Реакцію провадили при 20°C в інертній атмосфері при перемішуванні протягом 24 годин. Як було показано в роботі [9], цей процес носить виражений матричний характер, що обумовлено утворенням системи водневих зв'язків між зростаючими («дочірніми») ланцюгами ПАА і вихідним блоком ПЕО (матриці). В аналогічних

умовах виконували гомополімеризацію АА, використовуючи етиловий спирт замість ПЕГ. Було виконано 2 серії синтез (зразків ТБК2–6 та ТБК1,7–8) при постійних мольних співвідношеннях:  $[Ce^{IV}]/[AA] = 1 \cdot 10^{-3}$  і  $[Ce^{IV}]/[ПЕГ] = 2$ , але різних концентраціях мономера ( $C_{AA} = 0,65$  і  $1$  моль·дм<sup>-3</sup>). Драглисті ТБК та ПАА розбавляли дейонізованою водою, переосаджували ацетоном, знову розчиняли у воді і ліофільно сушили.

Для визначення *ММ* блоків ПАА використовували елементну (С, Н, N) аналізу, рідинну гелі-проникну хроматографію (ГПХ) та <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопію. Останньою методом підтверджували також хемічну будову ТБК. Молекулярну масу ПАА визначали методом віскозиметрії ( $M_v = 630$  кДа). <sup>1</sup>Н ЯМР-спектри ТБК записували на частоті 400 МГц у D<sub>2</sub>O за концентрації  $C = 10$  кг·м<sup>-3</sup> і температури  $T = 20^\circ\text{C}$ , використовуючи ЯМР-спектрометр Mercury-400 фірми 'Varian' (США). Спектри одержували в умовах накопичення сигналів для підвищення співвідношення сигнал/шум. Відлік значень хемічних зсувів (у м.ч.) здійснювали відносно сигналу протонів тетраметилсилану. Розрахунок відносних інтегральних інтенсивностей сигналів здійснювали за допомогою функції інтегрування програми NUTS.

Для порівняння визначали також *ММ* і *ММР* двох зразків ТБК методом рідинної гелі-проникної хроматографії (ГПХ). Дослідження виконували на рідинному хроматографі фірми 'Du Pont' (США), оздобленому комплектом бімодальних колонок 'Zorbax' PSM-100 та 1000, кожна з яких була здатна давати лінійне калібрування в діапазоні *ММ* від 0,1 до 1000 кДа. Хроматограф калібрували за полістирольними стандартами з  $M_w = 50$  і  $100$  кДа та коефіцієнтом полідисперсності  $M_w/M_n = 1,01$ . Вихід полімерів з колонки контролювали рефрактометричним детектором шляхом фіксування різниці у показниках заломлення між чистим елюентом та розчином полімера. Як елюент використовували диметилформамід, попередньо висушений та очищений. Хроматограми знімали при  $T = 50^\circ\text{C}$ , швидкості потоку —  $0,7$  см<sup>3</sup>·хв<sup>-1</sup> і робочому тиску в системі —  $(44-45) \cdot 10^5$  Па. Комп'ютерне оброблення первинних хроматограм виконували з використанням програми 'Insoftus'.

В ДСК-експериментах використовували мікрокалориметер ДСК-210 і термоаналізатор фірми 'Du Pont' (США). Для визначення термодинамічних параметрів структурних переходів калібрували прилад за індієм і цинком. Одночасно зі зразком полімера нагрівали кристал сапфіру, що дозволило перерахувати криві теплового потоку в залежності питомої теплоємності ( $C_p$ ) від температури. Зразки ТБК, ПЕГ і ПАА масою 4–6 мг, висушені при  $80^\circ\text{C}$  у вакуумній шафі, а потім у вакуум-ексикаторі над CaCl<sub>2</sub>, поміщали у відкриті кювети, охолоджували рідким азотом і нагрівали до  $\cong 220^\circ\text{C}$  зі швидкістю  $16$  К·хв<sup>-1</sup> (1-й скан). Далі кювети різко охолоджували до вихідної тем-

ператури і знов нагрівали з тією ж швидкістю до 250°C (2-й скан).

Для виконання рентгенографічних досліджень ТБК, ПАА і ПЕО готували плівки полімерів товщиною  $l = 80\text{--}115$  мкм. Плівки формували з водних розчинів ( $C = 4$  кг·м<sup>-3</sup>) на знежиреній поверхні тефлону та сушили у вакуумній шафі протягом тижня при  $T = 25^\circ\text{C}$ . Для вимірювань набирали стопки плівок товщиною  $\cong 1$  мм, поміщали у кювети товщиною 2,0 мм, які мали вікна з лавсану товщиною 17 мкм.

Криві WAXS були одержані на дифрактометрі ДРОН-2.0 у випроміненні мідної аноди з ніклевим фільтром у первинному жмуті. Монохроматичне випромінення  $\text{CuK}_\alpha$ , відфільтроване Ni, з  $\lambda = 0,154$  нм забезпечував генератор ІРІС-М7 (напруга — 30 кВ, струм — 30 мА). При обробленні дифрактограм враховували розсіяння повітрям та матеріалом стінок кювети. Оптична схема дифрактометра була модифікована для виконання зйомки «на просвіт». Реєстрація інтенсивності розсіяння виконувалася в режимі крокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні кутів розсіяння  $\theta = 3\text{--}30^\circ$  (відповідно  $q = 2,13\text{--}21,12$  нм<sup>-1</sup>, де  $q = 4\pi\sin(\theta/2)/\lambda$  — модуль хвильового вектора або вектора розсіяння;  $\lambda$  — довжина хвилі Рентгенових променів). Експериментальні значення інтенсивності WAXS-профілів нормували за формулою (2):

$$I_{n(i)}(\theta) = [I_{\text{експ}}(\theta) - I_{\text{фон}}(\theta)](I/I_0), \quad (2)$$

де  $I_{\text{експ}}(\theta)$  і  $I_{n(i)}(\theta)$  — експериментальна та нормована інтенсивності розсіяння полімерного зразка як функція  $\theta$ ,  $I_{\text{фон}}(\theta)$  — інтенсивність фону для кожного значення  $\theta$ ,  $I_0/I$  — інтенсивності падного та розсіяного жмутів при  $\theta = 0^\circ$  (коефіцієнт послабнення жмута). Розрахунок адитивної кривої розсіяння сумішей ПЕГ + ПАА, що відповідали складам конкретних ТБК, виконували за формулою (3):

$$I_{n(\text{ПАА+ПЕО})}(\theta) = I_{n(\text{ПАА})}(\theta)w_{\text{ПАА}} + I_{n(\text{ПЕО})}(\theta)w_{\text{ПЕО}}, \quad (3)$$

де  $w_{\text{ПАА}}$  та  $w_{\text{ПЕО}}$  — масові частки ПАА та ПЕО у ТБК.

Криві SAXS одержували у вакуумній камері типу Краткі у випроміненні мідної аноди, монохроматизованому повним внутрішнім віддзеркаленням і ніклевим фільтром. Зйомку виконували в режимі покрокового сканування сцинтиляційного детектора в діапазоні  $\theta = 0,03\text{--}4,0^\circ$  ( $q = 0,022\text{--}2,86$  нм<sup>-1</sup>). Таким чином забезпечували можливість вивчення мікрогетерогенних утворень з характеристичними розмірами (оцінюваними як  $2\pi/q$ ) від 2 до 280 нм. Нормування кривих SAXS виконували з використанням комплексу програм FFSAXS [11] та еталонного зразка з лабораторії проф. Краткі. Інтенсивність розсіяння полімера нормували на товщину зразка та інтенсивність розсіяння еталона. При цьому використовували процедури видалення паразитного розсіяння камерою і матеріалом вікон кю-

вети, нормування інтенсивності розсіяння до абсолютних одиниць і введення колімаційної поправки.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Спектри  $^1\text{H}$  ЯМР підтвердили хемічну структуру ТБК (рис. 1).

В спектрах ПЕГ (рис. 1, *a*) спостерігали єдиний сигнал протонів метиленових груп (*a*) з  $\delta = 3,68$  м.ч. В спектрі ПАА (рис. 1, *б*) проявлялися дві групи сигналів в областях  $\delta = 1,4-1,8$  та  $2,1-2,4$  м.ч., які відповідали протонам метинових (*b*) і метиленових (*c*) груп, відповідно. Присутність у спектрах ТБК (рис. 1, *в*) сигналів *a*, *b* та *c* підтвердило наявність у них блоків ПЕО і ПАА.

З використанням інтегральних інтенсивностей (*A*) сигналів протонів *a* і *b* або *a* і *c*, а також *MM* зразків ПЕГ розраховували середньочислові *MM* бічних блоків ПАА у макромолекулах ТБК за формулами:

$$M_{n\text{-ПАА}} = \frac{M_{0\text{-ПАА}} M_{\text{ПЕГ}} A_b}{M_{0\text{-ПЕГ}} A_a} \quad \text{або} \quad M_{n\text{-ПАА}} = \frac{2M_{0\text{-ПАА}} M_{\text{ПЕГ}} A_c}{M_{0\text{-ПЕГ}} A_a}, \quad (4)$$

де  $M_{0\text{-ПЕГ}}$  і  $M_{0\text{-ПАА}}$  — *MM* ланок ПЕГ і ПАА. Подібні розрахунки для кополімерів блочного типу широко використовують у сучасній літературі [10]. Молекулярну масу ТБК розраховували за співвідношенням  $M_{\text{ТБК}} = 2M_{\text{ПАА}} + M_{\text{ПЕО}}$ . Молекулярні параметри ТБК, визначені методами елементної аналізи і  $^1\text{H}$  ЯМР, представлено в табл. 1.

Результати ГПХ для двох зразків ТБК представлено на рис. 2 і в табл. 2.

Для обох зразків ТБК спостерігали унімодальний характер кривих *ММР* і низький коефіцієнт полідисперсності, що засвідчило відсутність гомополімера в синтезованих кополімерах.

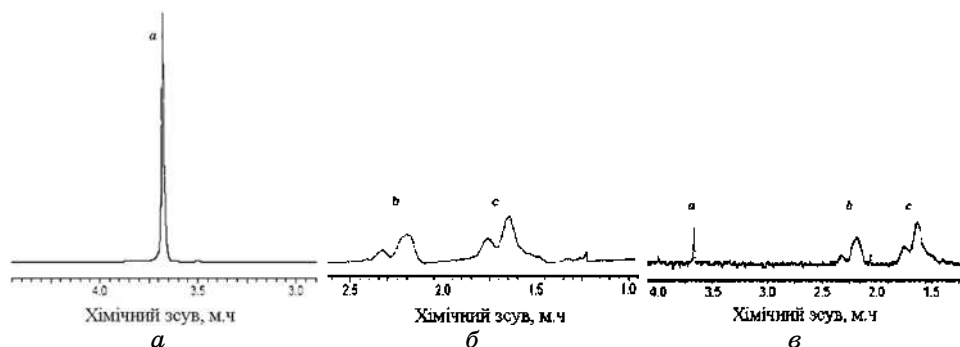


Рис. 1. Приклади  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрів для ПЕГ5 (*a*), ПАА (*б*) та ТБК5 (*в*) у  $\text{D}_2\text{O}$  ( $C_{\text{полім}} = 10 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ) при  $T = 20^\circ\text{C}$ .

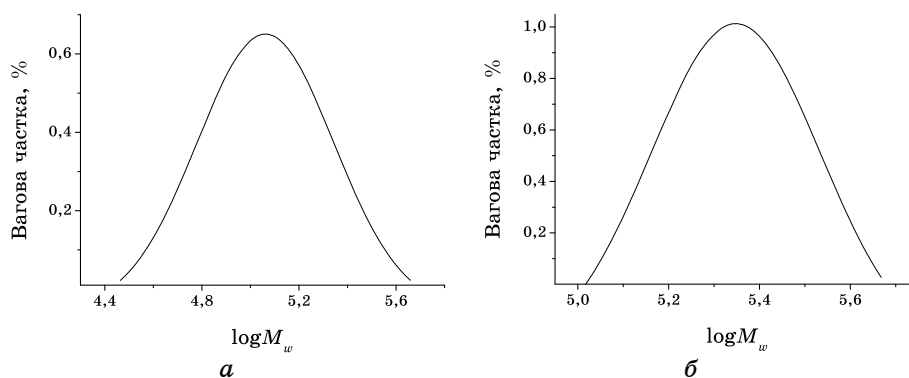
**ТАБЛИЦЯ 1.** Молекулярні параметри ТБК, знайдені методами елементної аналізи (1) та <sup>1</sup>H ЯМР (2).

Кополімер	Метода	$M_{\text{ПЕО}}$ , кДа	$M_{\text{ПАА}}$ , кДа	$M_{\text{ТБК}}$ , кДа*	$w_{\text{ПЕО}}$ **, %	$n$ ***
ТБК2	1	3	45	94	3,2	9,4
	2		67	137	2,2	10,8
ТБК3	1	6	54	114	5,2	5,6
	2		117	240	2,5	12,1
ТБК4	1	15	121	257	5,8	5,0
ТБК5	1	40	318	676	5,9	4,9
	2		341	722	5,5	5,3
ТБК6	1	100	907	1914	5,2	5,6
ТБК1	2	1	1,06	2,15	0,5	64,9
ТБК7	2	15	230	475	3,2	9,5
ТБК8	2	40	833	1706	2,3	12,9

\* Молекулярна маса ТБК, визначена за рівнянням:  $M_{\text{ТБК}} = M_{\text{ПЕО}} + 2M_{\text{ПАА}}$ .

\*\* Масова частка ПЕО в триблок-кополімері.

\*\*\* Співвідношення осново-молей ПАА та ПЕО в бічному та основному ланцюгах.



**Рис. 2.** Криві ММР, розраховані для ТБК2 (а) і ТБК5 (б) за даними ГПХ.

**ТАБЛИЦЯ 2.** Молекулярні характеристики триблок-кополімера за даними ГПХ.

Кополімер	$M_{\text{ПЕО}}$ , кДа	$M_{w\text{ТБК}}$ , кДа	$M_{n\text{ТБК}}$ , кДа	$M_w/M_n$ *	$M_{\text{ПАА}}$ **, кДа
ТБК2	3	162	153	1,06	75
ТБК5	40	228	197	1,16	79

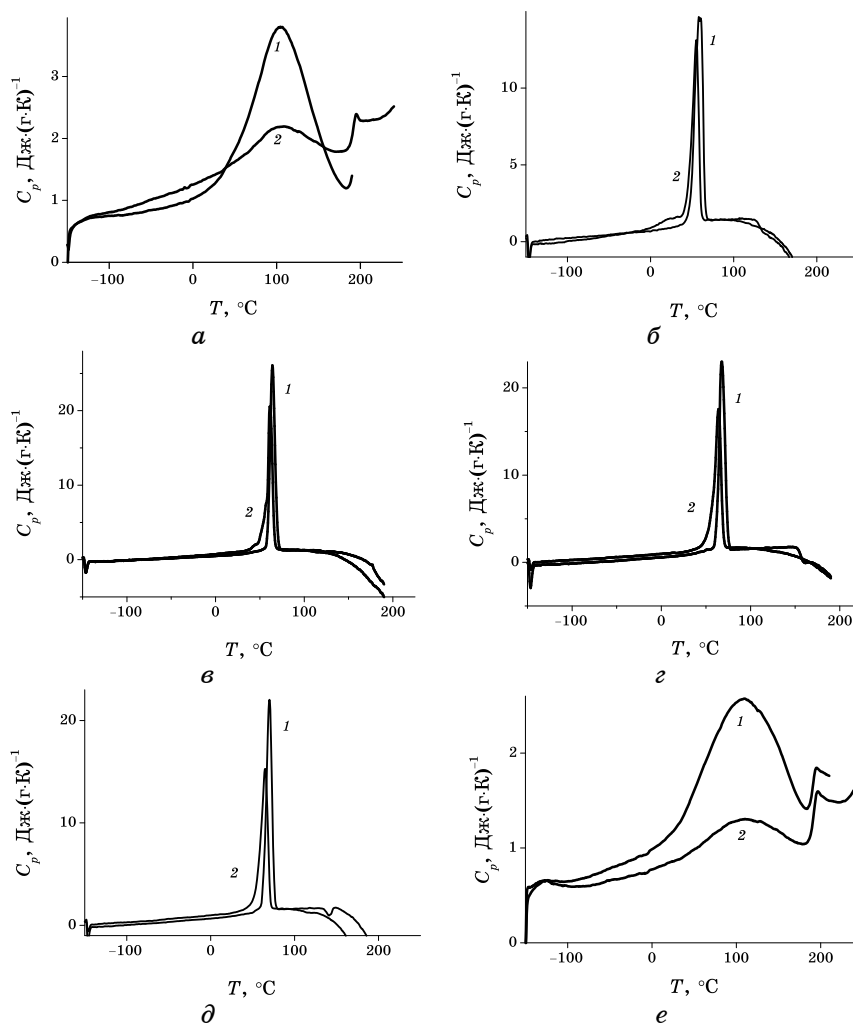
\* Коефіцієнт полідисперсності.

\*\* ММ бічного блока ПАА, розрахована зі значення  $M_{n\text{ТБК}}$ .

При порівнянні даних табл. 1 та табл. 2 помітно різницю в значеннях ММ, визначених методами елементної аналізи та ГПХ. Це

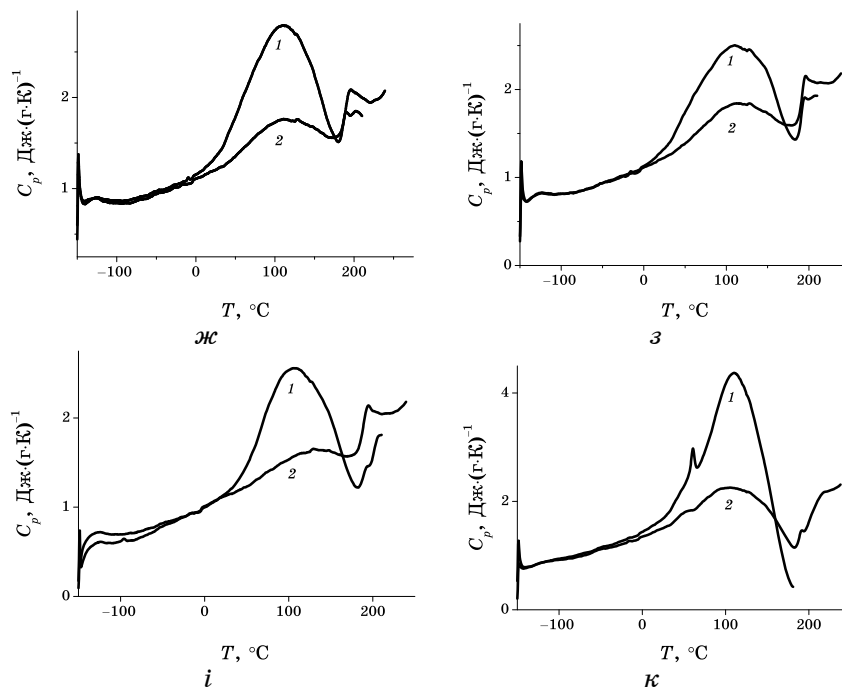
обумовлено тим, що зразки полістирольних стандартів, за якими калібрувалася колонка хроматографа, не є хемічно близькими до синтезованих ТВК на основі ПАА та ПЕГ.

ДСК-термограми (1-й та 2-й скани) показано на рис. 3. На термограмах аморфного ПАА (рис. 3, *a*), а також всіх ТВК (рис. 3, *e-к*) проявляється інтенсивний ендотермічний пік випаровування води при  $T \cong 100^\circ\text{C}$ , який не зникає і на 2-ому скані (після додаткового «підсушування»). Це обумовлено високою гідрофільністю ПАА, який «набирає» воду навіть при перенесенні зразків з ексикатора в



**Рис. 3.** ДСК-термограми (1-й (1) та 2-й (2) скани) для ПАА (*a*), ПЕГ2 (*б*), ПЕГ3 (*в*), ПЕГ4 (*г*), ПЕГ5 (*д*), ТВК2 (*е*),





Продовження рис. 3. ТБК3 (ж), ТБК4 (з), ТБК5 (і), ТБК6 (к).

прилад.

Термограма ПАА містить також один стрибок теплоємності, що відповідає переходу склування. Параметри цього переходу  $T_c$ ,  $\Delta T_c$  і  $\Delta C_p$  наведено в табл. 3. На термограмах ПЕГ переходи склування не проявляються; спостерігаються лише інтенсивні піки нагрівання кристалічної фази (рис. 3, б-д). Характеристики процесу нагрівання  $T_t$ ,  $\Delta T_t$  і  $\Delta H_t$ , а також значення ступеня кристалічності ( $X_k$ ), розраховані для ПЕГ різної  $MM$ , показано в табл. 3. Як видно, значення  $T_t$ ,  $\Delta H_t$  і  $X_k$  на 2-ому скані зменшуються на 3–5°C, 2–16,5 Дж·г<sup>-1</sup> та 4–9% відповідно. Це зумовлено різким ( $\cong 300$  К·хв<sup>-1</sup>) охолодженням зразків з розтопу, що ускладнює формування впорядкованої кристалічної структури.

Результати ДСК для ТБК (рис. 3, е-к; табл. 3) розглянемо в двох аспектах: зміни кристалічного стану ПЕО в ТБК та стану аморфних областей залежно від  $MM$  блоків. Видно, що ПЕО з  $M_v \leq 40$  кДа у складі ТБК2-5 повністю втрачає здатність до кристалізації. Блок ПЕО з  $M_v = 1 \cdot 10^5$  утворює в структурі ТБК6 невеликі кристалічні області, однак його  $X_k$  різко падає порівняно з вихідним ПЕГ: у 2,8 рази за даними для 1-их сканів та у 7,9 рази за даними для 2-их сканів. Одночасно значно (на 10°C) знижується  $T_t$  цих мікро- чи нанокристалічних областей.

ТАБЛИЦЯ 3. Параметри структурних переходів в ПАА, ПЕГ, ТБК та сумішах (ПАА + ПЕГ).

Полімер	Скан	$T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p^*, \text{Дж} \cdot (\text{г} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$	$T_c^*, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_p, \text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$	$X_{кз}, \%$
ПАА	2	190,9	8,0	0,55	—	—	—	—	—
ПЕГ2	1	—	—	—	—	58,0	78,0	157,6	80
	2	—	—	—	—	55,0	105,1	141,1	72
ПЕГ3	1	—	—	—	—	64,0	78,0	171,0	87
	2	—	—	—	—	61,0	100,0	162,9	83
ПЕГ4	1	—	—	—	—	68,0	78,0	172,1	87
	2	—	—	—	—	64,0	100,0	164,0	83
ПЕГ5	1	—	—	—	—	70,0	101,0	172,3	88
	2	—	—	—	—	65,0	100,0	156,3	79
ТБК2	2	190,8	9,0	0,55	184,8	—	—	—	—
ТБК3	2	187,6	11,9	0,54	182,4	—	—	—	—
ТБК4	1	188,5	11,3	0,48	181,3	—	—	—	—
	2	202,5	7,4	0,04	—	—	—	—	—
	2	190,6	9,7	0,56	—	—	—	—	—
ТБК5	1	187,2	9,3	0,24	181,1	—	—	—	—
	2	202,0	8,5	0,34	—	—	—	—	—
	2	188,0	12,3	0,57	—	—	—	—	—
ТБК6	1	—	—	—	182,3	—	—	—	—
	2	187,0	6,6	0,33	—	60,9	24,0	60,7	31
	2	204,6	20,8	0,72	—	56,1	30,0	18,6	10
ПАА+ПЕГ2	1	189,5	9,2	0,58	—	53,4	25,0	142,4	72
	2	208,5	11,8	1,00	—	—	—	—	—
ПАА+ПЕГ5	1	193,0	9,0	0,62	—	—	—	—	—
	1	191,9	9,1	0,68	—	62,3	29,0	134,7	68
	2	—	—	—	—	60,9	19	11,8	6
	2	193,3	8,0	0,61	—	—	—	—	—

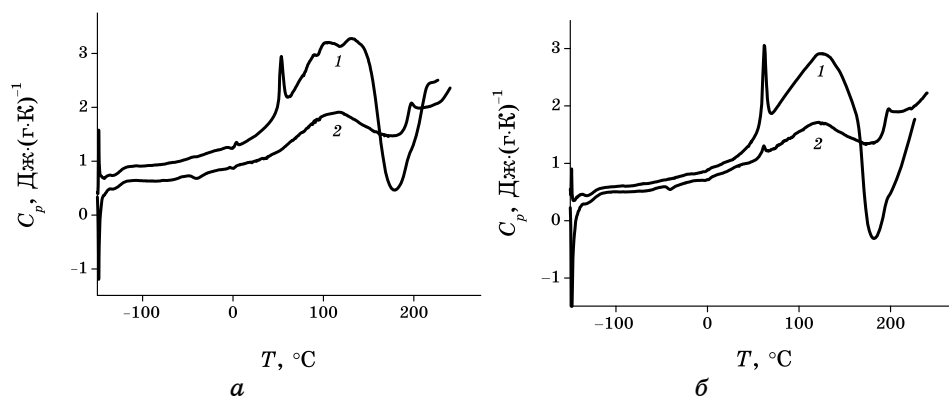
\*Величина стрибка теплоємності.

Як показує аналіза літератури, існують дві можливі причини таких ефектів: 1) розміщення блока, що кристалізується в ТБК між достатньо довгими аморфними блоками [12, 13] та 2) комплексотворення блоків [14, 15]. Дійсно, з однієї сторони, добре відомий факт втрати навіть довгими блоками ПЕО ( $M_{\text{PEO}} \cong 50$  кДа) здатності кристалізуватися в ТБК ПММА-*b*-ПЕО-*b*-ПММА (за участю поліметилметакрилату) з невзаємодіючими компонентами, коли довжина блоків ПММА перевищувала критичну величину ( $M_{\text{ПММА}}^* \cong 5$  кДа) [13]. Цей факт засвідчив важливу роль рухливості довгих бокових відгалужень у процесі кристалізації центрального блока.

З іншого боку, явище депресії  $T_t$  та зниження  $X_k$  компоненти, що кристалізується, (навіть, до повної втрати нею кристалічних властивостей) добре відоме для сумішей хемічно комплементарних полімерів [14, 15] і обумовлене їх взаємодією. Критерієм переважного впливу першого чи другого фактора у випадку ТБК можуть бути структурні дослідження відповідних полімерних сумішей. Якщо втрата здатності кристалізуватися одним з компонентів у ТБК є тільки результатом особливого розташування блоків, що кристалізуються та аморфних блоків, то у відповідній фізичній суміші кристалічні властивості даного компонента знову відновляться [12, 13]. Якщо ж переважає другий фактор, то в структурі сумішей полімерів будуть відбуватися такі ж самі, як і в структурі ТБК, зміни властивостей компонента, що кристалізується.

Дані ДСК для сумішей ПЕГ + ПАА двох складів, що відповідали складам ТБК2 і ТБК5, наведено на рис. 4 та в нижній частині табл. 3.

Вони свідчать про депресію  $T_t$  ПЕГ на 5–8°C, зниження його  $X_k$  на 8–20% у вихідній суміші (1-й скан) та про практично повну відсутність кристалічних областей у суміші, яка пройшла через розтоп (2-й скан). На основі цього можна зробити висновок про визначаль-



**Рис. 4.** ДСК-термограми (1-й (1) та 2-й (2) скани) для полімерних сумішей ПАА + ПЕГ2 ( $w_{\text{PEO}}/w_{\text{ПАА}} = 0,038$ ) (а) і ПАА + ПЕГ5 ( $w_{\text{PEO}}/w_{\text{ПАА}} = 0,059$ ) (б).

ний вклад взаємодії полімерних блоків у зміну кристалічних властивостей ПЕО в досліджених ТБК.

Стан аморфних областей ТБК характеризують параметри переходів склування в табл. 3. Відзначимо, що єдиний перехід склування (одна  $T_c$ ) спостерігається тільки для зразків ТБК2-3 з відносно короткими блоками ПЕО і ПАА. Однак, починаючи з ТБК4, спочатку на 1-ому скані ДСК-термограм (рис. 3, з, і), а потім і на 2-ому скані (рис. 3, κ) проявляються два переходи склування, що вказує на мікрофазове розділення в аморфних областях структури кополімерів [13]. Як обговорювалось в роботі [16], перший перехід склування, температура якого лежить нижче  $T_{c\text{ПАА}}$  (табл. 3) і вище  $T_{c\text{ПЕО}} = -57^\circ\text{C}$ , можна віднести до областей сумісності полімерних компонентів, де сегменти ПЕО і ПАА зв'язані водневими зв'язками. Другий перехід з температурою більш високою, ніж  $T_{c\text{ПАА}}$ , можна віднести до домен, котрих утворено в ТБК «надлишковими» сегментами ПАА, що не взаємодіють з ПЕО.

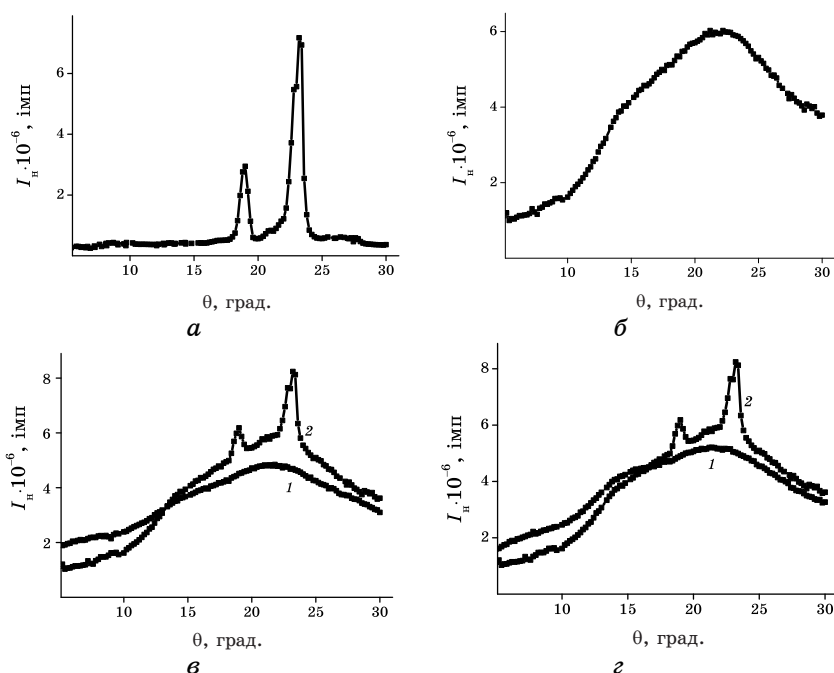
З ростом довжини блоків ПЕО (і ПАА) відносне число таких домен в аморфних областях ТБК зростає, про що свідчить відносне зростання величини  $\Delta C_p$  для другого переходу склування (табл. 3). Щоб обґрунтувати правильність віднесення першої  $T_c$  в ТБК до областей сумісності ПЕО і ПАА, ми виконали розрахунки очікуваного (теоретичного) значення  $T_c^*$  для сумісної суміші того ж складу, що й у конкретному зразку ТБК, використовуючи співвідношення Кочмана-Караца [17]:

$$\ln\left(\frac{T_c^*}{T_{c1}}\right) = \frac{w_2 \Delta C_{p2} \ln(T_{c2} / T_{c1})}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}, \quad (5)$$

де  $w_1$  і  $w_2$  — масові частки ПЕО і ПАА в ТБК, а  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  і  $\Delta C_{p1}$ ,  $\Delta C_{p2}$  — температури склування та стрибки теплоємності для ПЕО і ПАА. Оскільки в наших експериментах параметри переходу склування для ПЕГ не визначалися, ми взяли для розрахунків значення  $T_{c1} = -57^\circ\text{C}$  та  $\Delta C_{p1} = 0,25 \text{ Дж} \cdot (\text{г} \cdot \text{К})^{-1}$ , що були встановлені для ПЕО з  $MW > 1$  кДа в роботах [18, 19]. Як видно (табл. 3), розраховані  $T_c^*$  достатньо добре узгоджуються зі значеннями  $T_c$  першого переходу склування в аморфних областях ТБК.

В структурі блок-кополімерів з термодинамічно несумісними блоками, що пройшли через розтоп, ступінь мікрофазового розділення зростає [20]. На відміну від цього, одержані нами дані ДСК вказують на посилення термодинамічної сумісності між ПЕО і ПАА як в ТБК, так і в сумішах полімерів [16] при переході через розтоп.

Результати структурних досліджень ПЕГ, ПАА і ряду зразків ТБК1-2, ТБК7-8 та ТБК6 (зі зростаючою довжиною блоків ПЕО і ПАА) методом WAXS представлено на рис. 5. На дифрактограмах ПЕГ (приклад на рис. 5, а) спостерігали два інтенсивних кристалічних піки при  $\theta = 19,0^\circ$  та  $23,1^\circ$ , яких добре відомо з літератури [11] і



**Рис. 5.** Дифрактограми ПЕГЗ (*a*), ПАА (*б*), ТБК1 (*в*), ТБК2 (*г*), ТБК7 (*д*), ТБК8 (*е*) та ТБК6 (*ж*): експериментальні дані (1) і розраховані адитивні криві (2);  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

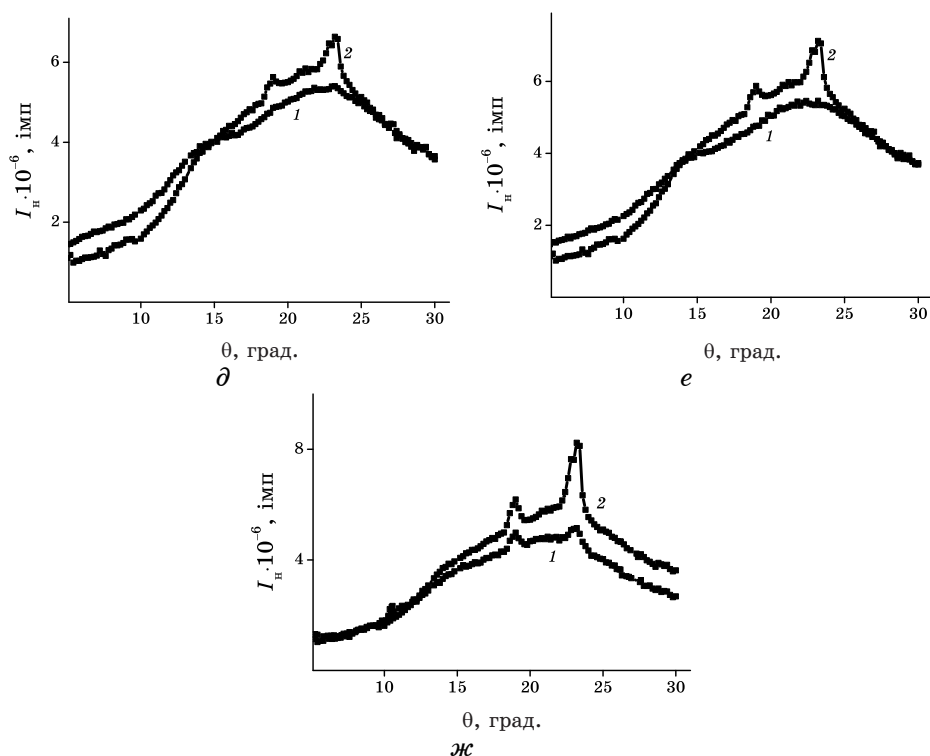
корелюють з високим ступенем кристалічності цих зразків ( $X_k > 80\%$ ). На дифрактограмі ПАА (рис. 5, *б*) проявлялися два дифузних максимуми, що перекривалися. Такі результати узгоджувались з даними роботи [11] і були обумовлені наявністю в аморфному ПАА двох систем площин паракристалічної ґратниці. Перший максимум з меншою інтенсивністю ( $\theta \cong 15^{\circ}$ ) характеризував бічну періодичність в розташуванні ланцюгів ПАА [24]. Другий максимум з більшою інтенсивністю ( $\theta = 22,1^{\circ}$ ) був обумовлений, у відповідності з даними FTIR-спектроскопії [21], періодичним розташуванням плоских Н-зв'язаних *цис*-димерів амідних груп в структурах *цис-транс*-мультимерів.

Середні міжплощинні віддалі ( $d$ ) паракристалічної ґратниці ПАА і ТБК, розраховані з Брегґового рівняння:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta / 2)}, \tag{6}$$

наведено в табл. 4.

Дифрактограми досліджених зразків ТБК, за виключенням ТБК6 з найдовшим центральним блоком (рис. 5, *в-ж*, криві 1), не



Продовження рис. 5. ТБК7 (а), ТБК8 (е) та ТБК6 (з): експериментальні дані (1) і розраховані адитивні криві (2);  $T = 25^\circ\text{C}$ .

містять кристалічних піків, хоча адитивні криві (криві 2), розраховані за формулою (3) з урахуванням масового складу ТБК і у припущенні незалежності внесків компонентів у загальну інтенсивність розсіяння, вказують на можливість появи таких піків. Піки кристалічності блоків ПЕО при вказаних вище значеннях  $\theta$  проявляються тільки на дифрактограмі ТБК6, однак їх інтенсивність виявляється значно меншою, ніж на адитивній кривій. Очевидна повна кореляція цих результатів з даними ДСК.

Використовуючи методу Метьюза, за відношенням площ кристалічних піків до площі під сумарною кривою розсіяння можна розрахувати так званий відносний ступінь кристалічності гомополімерів [11]. Однак у випадку гетерополімерів визначення цього вельми приблизного параметра втрачає сенс. Тому, щоб оцінити зміну ступеня кристалічності ПЕО у складі ТБК6, знаходили співвідношення між площами кристалічних піків на адитивній кривій 2 і експериментальній кривій 1 з урахуванням масової частки ПЕО у ТБК6 (рис. 5, з). У відповідності з такою оцінкою ступінь кристалічності вихідного зразка ПЕГ6 ( $X_k = 88\%$ ) у складі ТБК6 падає в 2,9 рази, що добре уз-

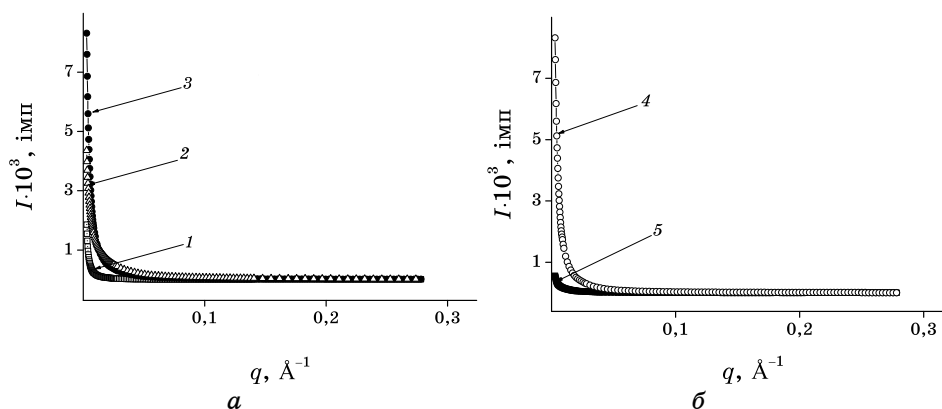
годжується з відзначеним раніше зменшенням  $X_k$  в ТБК6 (порівняно з ПЕГ6) у 2,8 рази, знайденим за даними ДСК для 1-их сканів.

Криві розсіяння аморфною фазою ТБК в цілому аналогічні дифрактограмі ПАА. Відмінність полягає у зменшенні відносної інтенсивності другого максимуму та зміні його кутового положення (рис. 5, табл. 4), що свідчить про зміну в ТБК близької впорядкованості *цис*-димерів амідних груп у структурах *цис-транс*-мультимерів.

На відміну від WAXS, який характеризував близьку впорядкованість структури кополімерів на рівні віддалей між макромолекулами, метода SAXS уможливила дослідити морфологічні особливості триблок-кополімерів на рівні мікрофазових утворень [22], тобто на супрамолекулярному рівні структури. Одержані профілі SAXS (залежності інтенсивності  $I$  малокутнього розсіяння Рентгенових променів від хвильового вектора  $q$ ) для ТБК і ПАА показано на рис. 6.

**ТАБЛИЦЯ 4.** Положення максимумів на кривих WAXS і величини міжплощинних віддалей.

Полімер	Положення дифракційних максимумів		Міжплощинні віддалі	
	$\theta_1, ^\circ$	$\theta_2, ^\circ$	$d_1, \text{нм}$	$d_2, \text{нм}$
ПАА	$\cong 15$	22,10	$\cong 0,590$	0,402
ТБК1		21,60		0,411
ТБК2		21,60		0,411
ТБК7	$\cong 15$	22,26	$\cong 0,590$	0,399
ТБК8		22,56		0,394
ТБК6		21,74		0,408



**Рис. 6.** Приклади профілів SAXS для: ПАА (1), ТБК2 (2), ТБК7 (3), ТБК8 (4) і ТБК6 (5). Дані для ТБК1 були аналогічними.  $T = 25^\circ\text{C}$ .

Всі профілі демонстрували різке падіння інтенсивності розсіяння при зростанні  $q$  без будь-яких дифракційних максимумів, що свідчило про відсутність будь-якої періодичності в розташуванні елементів надмолекулярної структури (ко)полімерів. Ці профілі були представлені у вигляді залежностей  $\log I_H$  від  $\log q$  (рис. 7) для їх аналізу з точки зору фрактально-кластерної організації структури ТБК і ПАА на надмолекулярному рівні [11]. Для ПАА та зразків ТБК1, ТБК2 і ТБК7 з відносно короткими блоками ПЕО і ПАА спостерігалось лінійне зменшення  $\log I_H$  від  $\log q$  (рис. 7, а) практично у всій області зміни  $q$  з єдиним тангенсом кута нахилу  $-D_f$  (табл. 5), що відображало наявність єдиного степеневого режиму розсіяння за Породом ( $I \propto q^{-D_f}$ ) [11].

Такий характер кривих SAXS у подвійних логаритмічних координатах відповідає картині розсіяння системою однорівневих фрак-

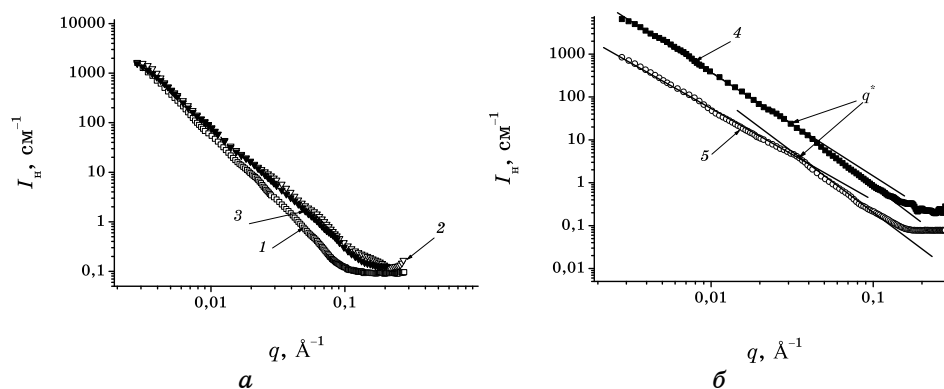


Рис. 7. Нормована інтенсивність малокутнього розсіяння Рентгенових променів від хвильового вектора у подвійних логаритмічних координатах для: (а) — ПАА (1), ТБК2 (2), ТБК7 (3); (б) — ТБК8 (4), ТБК6 (5).

ТАБЛИЦЯ 5. Параметри структурних елементів ПАА та ТБК за даними SAXS.

Полімер	ПАА	ТБК1	ТБК2	ТБК7	ТБК8	ТБК6
Величина $-D_f$	2,7	2,2	2,3	2,4	2,4	2,8
$q^* \cdot 10^{2*}$ , $\text{Å}^{-1}$	—	—	—	—	0,36	0,34
$d_{\max}^{**}$ , нм	—	—	—	—	17,2	18,6
$R_g$ , нм	—	—	—	—	6,7	7,2
$R_{g(\text{розрах})}$ , нм	—	—	—	—	5,0	6,0

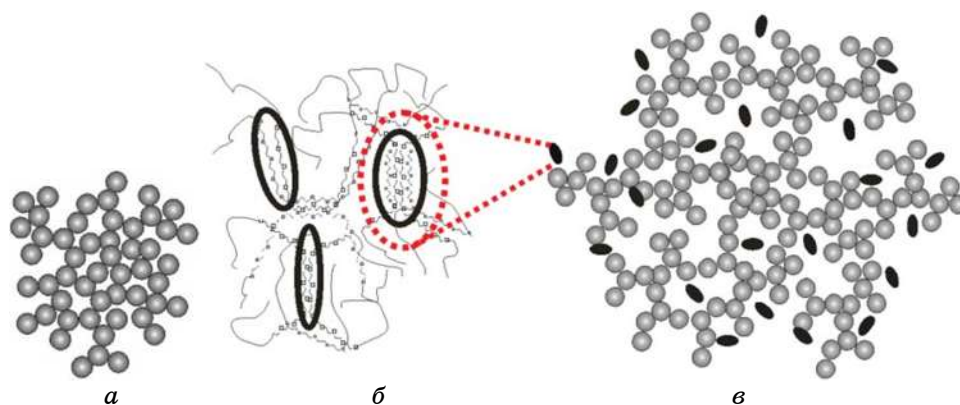
\*Межа обрізання степеневого закону розсіяння (в області розсіяння за Гінье).

\*\*Максимальний діаметер поверхнево-фрактальних кластерів.



тальних агрегатів або кластерів [11]. Характер цих кластерів (масово-фрактальні або поверхнево-фрактальні) можна з'ясувати, аналізуючи значення показника ступеня  $D_f$ , а їх максимальний діаметр можна оцінити за співвідношенням  $d_{\max} \cong 2\pi/q^*$  в тих випадках, коли пряма, що відповідає степеневому закону розсіювання за Породом, в області малих значень  $q$  переходить у криву, яка описується експоненційним законом розсіювання за Гінье і фактично «обрізає» зверху ділянку степеневому розсіювання за Породом. «Межею обрізання» є значення  $q^*$ , яке для оцінки  $d_{\max}$  знаходять в області розсіювання за Гінье [23]. Таким чином, експоненційний режим розсіювання за Гінье і відповідний степеневий режим розсіювання за Породом (за більших  $q$ ) характеризують один фрактально організований структурний рівень. На жаль, прямі на рис. 7, *a* не мали межі обрізання при малих  $q$ . Показник  $D_f$  в цих випадках виявився меншим, аніж 3 (табл. 5), що вказувало на пористий характер аморфної структури ПАА, ТБК1-2 та ТБК7 і наявність у ній масово-фрактальних кластерів з фрактальним розміром  $D_f$  [23].

Будову розгалужених масово-фрактальних кластерів зображено на рис. 8, *a*. Окремими складовими («цеглинками») таких кластерів є фрагменти полімерних ланцюгів, в той час як головною причиною їх формування в структурі ПАА і вказаних зразків ТБК є, на нашу думку, висока гідрофільність (ко)полімерів. Дійсно, рівноважна вологість плівок ТБК і ПАА, відлитих для SAXS експериментів з водних розчинів, складала значну величину (10–15 мас.%). Це обумовлено здатністю кожної амідної групи ПАА адсорбувати і міцно утримувати до 4-х молекул води, а кожного атома кисню ПЕО — до 2-х молекул води. В результаті, навіть тривале висушування



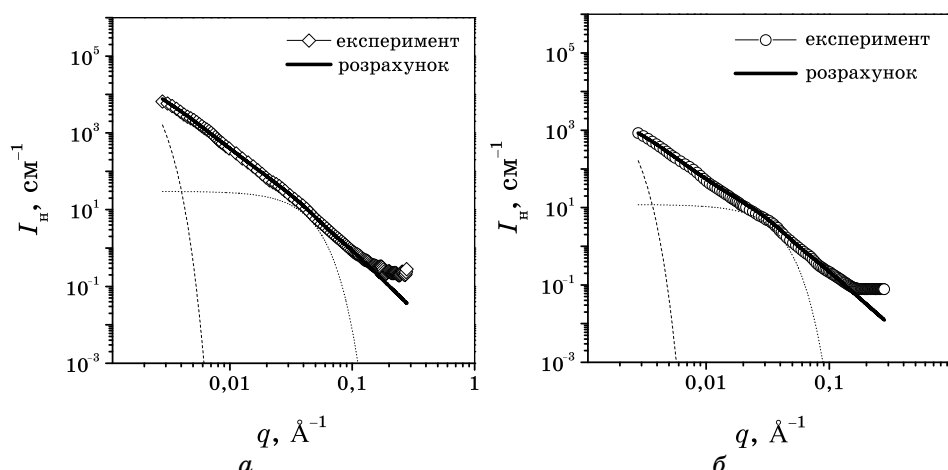
**Рис. 8.** Схематичне зображення масово-фрактального кластера в аморфних областях (*a*), поверхнево-фрактальних кластерів з кристалічним ядром із блоків ПЕО (*б*) та масово-фрактально-організованої аморфної матриці з вкрапленнями поверхнево-фрактальних кластерів (*в*).

(ко)полімерів не позбавляло їх повністю від присутності води, про що свідчили ДСК-термограми.

Подвійні логаритмічні профілі SAXS для зразків ТБК8 і ТБК6 з найбільш довгими ланцюгами ПЕО і ПАА (рис. 7, б) демонстрували дві лінійні ділянки з різними тангенсами кутів нахилу (табл. 5), тобто два степеневих режими розсіювання за Породом, які розділяла невелика нелінійна ділянка, що відповідала експоненційному режиму розсіювання за Гінґе. Такий вигляд профілів SAXS вказував на існування в ТБК8 і ТБК6 двох типів фрактальних кластерів, тобто двох рівнів фрактальної організації структури [23]. Дійсно, достатньо різке зменшення тангенса кута нахилу прямих  $\log I_n$  від  $\log q$  до значень  $-D_f \approx -3$  при певних  $q^*$  (табл. 5) можна було інтерпретувати як появу в структурі даних зразків ТБК поверхнево-фрактальних кластерів, розсіювання яких описує інша степенева функція:  $I \propto q^{D_s-6}$  [23]. В останньому виразі величина  $D_s = 6 - D_f$  характеризує фрактальний розмір поверхнево-фрактальних кластерів. Утворення поверхнево-фрактальних кластерів в структурі ТБК8 і ТБК6 відбувається, очевидно, внаслідок часткової кристалізації блоків ПЕО, що належать декільком макромолекулам ТБК. Цей процес наглядно демонструє схема на рис. 8, б.

Оскільки другий степеневий режим розсіювання за Породом (за більших  $q$ ) на профілях SAXS для ТБК8 і ТБК6 мав верхню межу обрізання у вигляді області розсіювання за Гінґе, було знайдено відповідні значення  $q^*$  і розраховано максимальні діаметри  $d_{\max} \cong 2\pi/q^*$  та відповідні радіуси обертання  $R_g = d/2(5/3)^{1/2}$  поверхнево-фрактальних кластерів, що містили кристалічне «ядро» [13] (табл. 5). Таким чином було зроблено висновок, що структура ТБК8 і ТБК6 складається з 2-х рівнів, а саме: невеликої кількості малих поверхнево-фрактальних кластерів з кристалічним «ядром» із блоків ПЕО (1-й рівень), які розподілені серед великих масово-фрактальних кластерів аморфної матриці (2-й рівень). Таку ситуацію відображено на рис. 8, в.

В останні роки при дослідженні різноманітних фрактально організованих полімерних і композиційних матеріалів активно застосовують комп'ютерне моделювання профілів SAXS, використовуючи методу глобальних уніфікованих експоненційно-степеневих функцій, розроблену Веаусаге зі співробітниками [23]. Завдяки цим роботам стало відомо, що криві малокутового розсіювання для фрактальних матеріалів можуть мати два і більше степеневих режими зміни інтенсивності від хвильового вектора. Суть підходу Веаусаге полягає у виділенні декількох структурних рівнів (у відповідності з числом степеневих режимів розсіювання), які обрізані зверху експоненційними режимами розсіювання за Гінґе, і розгляді окремих внесків від кожного структурного рівня в загальну функцію розсіювання. Ця метода уможливорює виконувати ефективну діагностику наносистем шляхом моделювання розсіювання багаторівневими фрактальними структурами [11, 23]. В результаті підгонки модельних кривих до експе-



**Рис. 9.** Результати комп’ютерного моделювання кривих SAXS для ТБК8 (а) і ТБК6 (б). Пунктирними лініями показано режими за Гіньє для двох структурних рівнів.

риментальних визначають такі структурні параметри, як тип фрактальних кластерів (масові або поверхневі) та їх розміри, фрактальну розмірність і число первинних частинок нижчого рівня у фрактальних агрегатах більш високого масштабного рівня. Рівняння, що описує довільне число взаємозв’язаних структурних рівнів, має вигляд [23]:

$$\begin{aligned}
 I(q) &= \\
 &= \sum_{i=1}^n \left( G_i \exp(-q^2 R_{g_i}^2 / 3) + B_i \exp(-q^2 R_{g_{i+1}}^2 / 3) \left\{ \left[ \operatorname{erf}(q R_{g_i} / \sqrt{6}) \right]^3 / q \right\}^{P_i} \right),
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

де  $G_i$  — коефіцієнт при співвідношенні за Гіньє для  $i$ -го рівня;  $B_i$  — коефіцієнт при Породовому члені для того ж рівня;  $P_i$  — тангенс кута нахилу степеневі залежності  $\log I$  від  $\log q$ , що визначає фрактальну розмірність агрегатів  $i$ -го рівня (для поверхневих фракталів  $-4 < P_i < -3$ , а для масових фракталів  $P_i > -3$ );  $R_g$  — радіус обертання фрактального агрегату  $i$ -го рівня.

В даній роботі за допомогою методи Weausage моделювали профілі SAXS для ТБК8 і ТБК6 (рис. 9), враховуючи два рівня організації їх структури.

Розраховані таким чином значення  $R_{g(\text{розрах})}$  для поверхнево-фрактальних кластерів, яких представлено в останній колонці табл. 5, добре узгоджувалися з тими, що були знайдені вказаним вище способом з експериментальних профілів SAXS.

#### 4. ЗАКІНЧЕННЯ

Таким чином, формування ІнтраПК в макромолекулях ТБК перешкоджає кристалізації блоків ПЕО і забезпечує існування однорідної масово-фрактально-організованої аморфної структури кополімерів у широкому діапазоні зміни  $MM$  обох блоків. Разом з тим, при надмірному збільшенні  $MM$  ПЕО ( $M_v \geq 4 \cdot 10^4$ ) і ПАА (як у випадку ТБК8 і ТБК6) структурна однорідність ТБК втрачається завдяки частковій кристалізації блоків ПЕО і мікрофазового розділення в аморфних областях. Це призводить до появи серед розвинутих масово-фрактальних кластерів аморфної матриці відносно малих поверхнево-фрактальних кластерів з кристалічним «ядром» із блоків ПЕО, максимальний радіус обертання яких складає  $R_g \cong 7$  нм.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Л. З. Роговина, Г. Л. Слонимский, *Успехи химии*, XLVI, № 10: 543 (1977).
2. I. W. Hamley, *Crystallization in Block Copolymers, Advances in Polymer Science* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag: 1999).
3. I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers* (Oxford: Oxford University Press: 1998).
4. Y. Mohajer, G. L. Wilkes, and I. C. Wang, *Polymer*, **23**: 1523 (1982).
5. R. Séguéla, *Polymer*, **30**: 1446 (1989).
6. Т. В. Zheltonozhskaya, N. Permyakova, L. Momot, and B. Eremenko, *Hydrogen-Bonded Interpolymer Complexes. Formation, Structure and Applications* (Eds. V. V. Khutoryanskiy and G. Staikos) (New Jersey–London–Singapore: World Scientific Publishing Company: 2009), Ch. 5, p. 85; *ibidem*, Ch. 8, p. 201.
7. C. A. Veith, R. E. Cohen, and A. S. Argon, *Polymer*, **32**: 1545 (1991).
8. A. J. Ryan, S.-M. Mai, and J. P. A. Fairclough, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**: 2961 (2001).
9. Т. Б. Желтоножская, С. В. Федорчук, В. Г. Сыромятников, *Успехи химии*, **76**, № 8: 784 (2007).
10. И. Я. Слоним, *Современные физические методы исследования полимеров* (Москва: Наука: 1982).
11. А. П. Шпак, В. В. Шилов, О. А. Шилова, Ю. А. Куницкий, *Диагностика наносистем. Многоуровневые фрактальные наноструктуры* (Киев: Академперіодика: 2004), ч. II.
12. H.-Q. Xie and D. Xie, *Prog. Polym. Sci.*, **24**: 275 (1999).
13. V. P. Privalko and V. V. Novikov, *The Science of Heterogeneous Polymers. Structure and Thermophysical Properties* (Chichester: John Wiley & Sons: 1995).
14. Ю. С. Ліпатов, В. В. Шилов, Ю. П. Гомза, Л. А. Бімендіна, Є. А. Бектуров, *Доп. АН УРСР. Сер. хім.*, 52 (1981).
15. S. W. Kuo and F. C. Chang, *Macromolecules*, **34**: 4089 (2001).
16. N. M. Permyakova, Т. В. Zheltonozhskaya, V. V. Shilov, N. E. Zagdanskaya, L. N. Momot, and V. G. Syromyatnikov, *Macromol. Symp.*, **222**: 135 (2005).
17. А. Е. Нестеров, *Свойства растворов и смесей полимеров. Справочник по*

*физической химии полимеров* (Ред. Ю. С. Липатов) (Киев: Наукова думка: 1984), т. 1.

18. В. П. Привалко, Ю. С. Липатов, А. П. Лободина, В. Ф. Шумкий, *Высокомолекулярное соединение А*, **16**, № 12: 2771 (1974).
19. V. P. Privalko and A. P. Lobodina, *Polym. J.*, **10**: 1033 (1974).
20. В. А. Берштейн, В. М. Егоров, *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физико-химии полимеров* (Ленинград: Химия: 1980).
21. Н. М. Пермякова, Т. Б. Желтоножская, В. В. Шилов, Н. Е. Загданская, Л. Р. Куницкая, В. Г. Сыромятников, Л. С. Костенко, *Теор. и эксперим. хим.*, **41**, № 6: 382 (2005).
22. N. Cameron, J. M. G. Cowie, R. Ferguson, J. L. Gomez Ribelles, and J. Mas Estelles, *Europ. Polym. J.*, **38**: 597 (2002).
23. G. Beaucage, J. Hyeonlee, Se. Pratsinis, and S. Vemury, *Langmuir*, **14**, No. 20: 5751 (1998).