

УДК 547.233.4+54.057+544.537

*М.В. Бурмістр, О.С. Свердліковська, О.О. Феденко*

## СУЧАСНИЙ СТАН ПОЛІМЕРНИХ ЧЕТВЕРТИННИХ АМОНІЄВИХ СОЛЕЙ СЕРЕД ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТИВ (ОГЛЯД)

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

В огляді проаналізовано сучасний стан полііоненів серед поліелектролітів; наведено науково-технічні роботи, присвячені дослідженню особливостей синтезу, вивченню властивостей, і галузям застосування полімерних четвертинних амонієвих солей (особливо полііоненів).

### **Вступ**

Поліелектроліти – полімери, макромолекули яких містять іонногенні групи. Поліелектроліти – це, зазвичай, синтетичні органічні сполуки, однак велика кількість таких сполук існує у природі.

Розрізняють полікислоти, поліоснови та поліамфоліти. Сильні поліелектроліти у водних розчинах повністю іонізовані незалежно від значення рН. До водорозчинних катіонних поліелектролітів належать полімерні четвертинні амонієві солі.

Ці полімери складаються з довголанцюгових органічних молекул, утворених з різноманітних мономерів. Тип мономера та спосіб його перетворення на полімер має значний вплив на конфігурацію та молекулярну масу полімеру. Молекулярна маса пропорційна довжині ланцюга полімеру. Поліелектроліти можуть мати різну молекулярну масу та іонообмінну ємність. Іонні властивості поліелектролітів – один з найважливіших факторів, що визначає можливість застосування цих речовин як коагулянтів і флокулянтів.

У наш час особливе місце серед поліелектролітів мають полімерні четвертинні амонієві солі (полііонени) [1]. Полііонени мають унікальні властивості, обумовлені густиною зарядів у ланцюзі макромолекули. Гнучкість полімерного ланцюга, формування водневих зв'язків, гідрофобних взаємодій – це властивості, що зумовлюють науковий інтерес і практичне значення полііоненів.

Перші іонени були одержані з галогенідів диметиламіно-*n*-алкілу [2]. Як мономери для синтезу полііоненів застосовують аліфатичні, циклічні та ароматичні дигалогеніди й діаміни. Реакція утворення полііоненів проходить без виділення низькомолекулярних сполук з утворенням полімеру з четвертинними амонієвими групами.

Перспективним є застосування полііоненів як флокулянтів для освітлення стічних вод при розробці розсипних родовищ, флокуляції мікрокристалічної целюлози [1]. Відомо застосування полімерних четвертинних амонієвих солей як біологічно активних речовин. Полііонени досліджували як поверхнево-активні речовини у процесі суспензійної співполімеризації стиролу з дивінілбензолом [3–5], інгібіторів корозії металів [6], електропровідних матеріалів для управління катодними [7,8] й анодними [9,10] електрохімічними реакціями.

Отже, на даний момент значна кількість робіт, присвячена окремим аспектам водорозчинних катіонних поліелектролітів, дослідженню їх властивостей, можливості застосування в різних галузях науки і техніки. Однак, не так багато робилося спроб систематизувати результати багаторічних досліджень в області поліелектролітів катіонного типу. Так, існує огляд [11], присвячений синтезу й структурі більшості використовуваних полімерів з кватернізованими атомами азоту. У огляді [12] надано останні тенденції у синтезі та дослідженні взаємозв'язку структура–властивості амонієвих іоненів. Тому актуальним є аналіз робіт, присвячених класифікації поліелектролітів, методам їх синтезу, дослідженню властивостей та їх сферам застосування, а також встановленню місця полііоненів серед водорозчинних катіонних поліелектролітів.

## 1. Класифікація поліелектролітів

На схемах 1 і 2 наведено класифікації існуючих поліелектролітів залежно від будови ланцюга макромолекули полімерів, структури розглянутих сполук, наявності та розташування функціональних груп полімерів, властивостей полімерів [11,12].



Схема 1

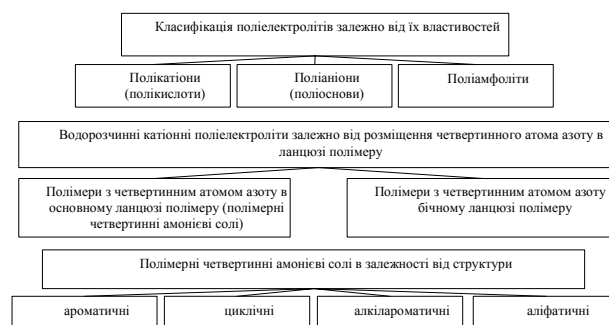


Схема 2

## 2. Методи синтезу

Значна кількість високомолекулярних структур може бути перетворена на катіонні структури поліелектроліту приєднанням достатньої кількості четвертинних амонієвих груп на полімерній основі.

Існує кілька методів синтезу катіонних четвертинних поліелектролітів:

- 1) полімеризація (радикальна, зворотня, послідовна реакція Меншуткіна);
- 2) поліконденсація;
- 3) функціоналізація термопластичних вихідних полімерів.

Полімеризація – процес утворення високомолекулярної речовини (полімеру) шляхом багаторазового приєднання молекул низькомолекулярної речовини (мономера, олігомеру) до активних центрів у зростаючій молекулі полімеру.

Більшість катіонних четвертинних поліелектролітів синтезовані радикальною полімериза-

цією у воді [11]. Перевагами цього методу є низька передача ланцюга на розчинник і захист пов'язаною гідратною оболонкою зростаючого полімерного радикалу, що перешкоджає припиненню реакції. Утворення водневих зв'язків між мономером і водою може збільшувати реакційну здатність мономеру, а електростатичне відштовхування між зарядженими зростаючими макрорадикалами стає більш важливим у водних середовищах. Однак, якщо потрібний високий ступінь конверсії, полімеризація обмежується низьким перетворенням мономера за рахунок високої в'язкості кінцевого полімерного розчину, а також вимагає припинення реакції при порівняно низьких конверсіях. Радикальна полімеризація дозволяє синтезувати катіонні четвертинні поліелектроліти з певною молекулярною структурою та невеликою молекулярною масою.

Також катіонні поліелектроліти синтезують шляхом полімеризації у зворотніх емульсіях. Цей метод синтезу має наступні переваги: висока концентрація мономерів у водних краплях, розподілених в органічній фазі, що обумовлює високу молекулярну масу полімерів; хороший теплообмін в реакторі й низька в'язкість кінцевої дисперсії в результаті високого вмісту полімеру в кінцевому продукті; простота застосування зворотніх латексів. Це перспективний метод для підготовки дисперсій і полімерів із заданими властивостями.

Реакція утворення іоненів за допомогою реакції дигалогенідів і діамінів називається «онієвою» полімеризацією [1] або послідовною реакцією Меншуткіна. Ця реакція зазвичай проводиться за  $S_N2$ -механізмом між лінійним дигалогенідом і нуклеофільним дитретинним аміном. Також було досліджено кінетику першого порядку [13]. Як правило, іонени отримують в одну стадію при одночасному завантаженні мономерів. Цю реакцію можна проводити в розчині та у масі [14].

Поліконденсація – процес синтезу полімерів з поліфункціональних сполук – зазвичай супроводжується виділенням низькомолекулярних побічних продуктів (води, спиртів та ін.) при взаємодії функціональних груп. Реакція поліприєднання диметиламіну або біс-третинних амінів з епіхлоргідрином за наявності соляної кислоти утворює полімери з порівняно низькою молекулярною масою не більше 105 г/моль [11]. Іншим прикладом поліприєднання є синтез іоненів реакцією метилвіологену й терефталальдегіду.

Багато катіонних поліелектролітів були синтезовані функціоналізацією термопластичних вихідних полімерів. Перевагою цього методу є проста полімеризація вихідних мономерів з регульованими молекулярними параметрами.

Відомі способи кватернізації галогенвмісних полімерів з третинним аміном, полімерних третинних амінів з алкіл- або арил-галогенідами, реакція Манніха полімерного амідів з формальдегідом і диметиламіном [11].

Реакцію кватернізації проводять у розчиннику з високою діелектричною константою, здатною розчинити всі компоненти реакції вихідного полімеру, алкілювального агента й модифікованого полімеру. Цих умов здебільшого важко дотримуватись одночасно.

### 3. Вплив різних факторів на методи синтезу полііоненів

#### 3.1. Вплив реакційної здатності вихідних мономерів на синтез полііоненів

Як вихідні мономери для синтезу іоненів, зазвичай, використовують аліфатичні третинні діаміни й дигалогеніди загальної формули:



де  $x, y$  – число метиленових груп між атомами азоту в діаміні та галогену в дигалогеніді,  $z$  – атоми Cl, Br, I [1].

Авторами робіт [15–22] досліджена реакційна здатність ряду нових алкілароматичних дигалогенідів і діамінів.

Взаємозалежність функціональних груп та їх внесок у загальну реакційну здатність дихлориду визначається кількістю бензольних ядер між хлорметильними групами й природою замісників у бензольному кільці. Наявність хлор-, бром-, йод-, нітрозамісників призводить до зменшення електронних параметрів на атомах вуглецю й хлору хлорметильних груп, отже, до зменшення реакційної здатності дихлориду. Замісники метильних, етильних груп збільшують електронні параметри.

У роботі [23] описано пряmlinійну залежність реакційної здатності від молекулярної маси певного ряду діамінів.

При реакції мономерів з різною реакційною здатністю функціональних груп в'язкість утворених полімерів нижча, ніж в'язкість полііоненів, отриманих при реакції мономерів з рівною реакційною здатністю аміно- і хлорметильних груп.

Реакційна здатність дигалогенідів впливає на швидкість основної та побічної реакції отримання полііоненів.

#### 3.2. Способи одержання полііоненів

Реакцію одержання іоненів виконують у масі та у розчині. Згідно з [23], під час виконання реакції в масі утворюються полімери з низькими значеннями молекулярної маси. На величину молекулярної маси значно впливає вибір розчинника.

Більш перспективним способом отримання полііоненів з відносно великою молекуляр-

ною масою є проведення реакції в розчині. При цьому способі синтезу утворюються найбільш сприятливі умови для перетворень реакційних центрів. Це відбувається за рахунок розчинення реакційної суміші всіх компонентів у розчиннику. Зростання швидкості реакції кватернізації відбувається за рахунок утворення проміжної сполуки іонного характеру [1].

### 3.3. Вплив розчинників на синтез полііоненів

Реакція дигалогеніду з діаміном дуже чутлива до впливу розчинника. Описано [1] реакції між монофункціональними третинними амінами й галогенідами в різних розчинниках.

З'ясовано, що швидкість реакції значною мірою залежить від розчинника, бо швидкість реакції в полярних розчинниках більша, ніж у неполярних. Досліджено також залежність між швидкістю реакції та діелектричною констатою [24].

Авторами [16,25–27] показано, що молекулярна маса в суміші диметилформамід–вода, ацетон–вода, етиловий спирт–вода більша, ніж в органічних розчинниках. Встановлено, що суміш ацетон–вода має найкращі розчинні властивості.

Згідно з [28,29], при проведенні реакції діаміну з дихлоридом у водно-органічних розчинниках протікає й основна, і побічна реакції гідролізу галогеніду та кінцевих галогенметильних груп продуктів росту ланцюга полімеру.

Слід зазначити, що деякі мономери розчиняються в більшості органічних розчинників, але полімери на їх основі в них не розчинні.

### 3.4. Вплив концентрації вихідних мономерів на отримання полііоненів

Досліджено вплив концентрації вихідних мономерів на молекулярну масу іоненів [25, 30]. Молекулярна маса збільшується із зростанням концентрації мономерів.

Розчинність полімеру, що містить дифенілметановий радикал між атомами азоту, поліпшується при введенні у воду органічного розчинника. Перспективною є суміш ацетон–вода, де збільшення вмісту ацетону призводить до згортання макромолекули й підвищення локальної концентрації реакційних центрів. Натомість збільшення вмісту води сприяє зростанню ступеня дисоціації іоногенних груп і, відповідно, до розгортання молекул і вирівнювання концентрацій реакційних центрів. При подальшому збільшенні вмісту води розчинність мономерів погіршується.

### 3.5. Вплив температури на синтез полііоненів

Значний вплив на величину молекулярної маси полііоненів здійснює температура мономерів [1]. Встановлено, що молекулярна маса іоненів збільшується зі зниженням температури реакції.

А. Рембаум [31] показав, що при знижених

температурах тривалість реакції досягає 600–1100 годин.

При збільшенні температури розчину макромолекула набуває згорнутої конформації. При такій температурі наявність метанолу у водному розчині полімеру не здійснює істотних змін у розмірі. Отже, на форму макромолекули більше впливає температура, ніж органічний розчинник.

## 4. Структура полімерних четвертинних амонієвих солей

У роботі [32] наведено синтез полімерів на основі фуранових сполук.

Ряд робіт [1, 30, 33–43] присвячено синтезу іоненів. Дослідженнями встановлено [11] залежність молекулярної маси іоненів від довжини їх ланцюга. Значна кількість солей іоненів може бути отримана при обміні протиіона певної структури полімеру [11]. У роботах [42, 44, 45] розглянуто введення четвертинного азоту в структуру полімеру.

Відомо [33,42], що синтез полімерних четвертинних амонієвих солей на основі морфоліну і алкілароматичних, аліфатичних дигалогенідів.

Іонени [11] одержують реакцією хлоридів алкілендікислот і диметиламідів, кватернізацією дибромалканів, співполімеризацією хлорметильних сполук і дитретиних амінів, реакцією Меншуткіна, метареакцією в органічному розчиннику, полімеризацією п-біс[4-(2,6-дифенілпіріліум)]бензол дитрифлату з низкою ароматичних діамінів [11].

Також можливий [46] синтез іоненів на основі модифікованих природних і синтетичних полімерів.

У [47] описано синтез і характеристики катионоактивного силосану – співполімеру з групами четвертинного амонію. Розчинні у воді іонени отримано реакцією епіхлоргідрину з диметиламіном і N, N-1, 3-діамінопропаном [11].

У [48] наведено синтез і властивості іоненів на основі похідних  $\omega$ -галогенациламідів.

### 4.1. Сегментовані іонени

#### 4.1.1. Іонени на основі полі(тетраметилен оксиду)

У 1981 р. С. Кохія та ін. описали перший сегментований іонен на основі полі(тетраметилен оксиду) [49].

С. Леєр і Дж.Старк [50] синтезували іонени на основі полі(тетраметилен оксиду) з різними дигалогенідами.

Раніше у роботі [49] С. Ямашита і співробітників доведено, що введення ароматичних груп у дигалогеніди підвищує швидкість реакції полі (тетраметилен оксиду) дибензил хлорид іоненів. Також встановлено [11], що в ряді  $Cl < Br < I$  швидкість реакції збільшується. Лейтер, Вілкс, Леєр, Старк [51] і Клан [52] досліджували взаємозв'язок структури й властивос-



тей іоненів на основі полі(тетраметилен оксиду).

Новітній синтез іоненів на основі полі(тетраметилен оксиду) наведено в [53, 54].

У роботах [55–60] показано, що при високих температурах іонени починають деполімеризуватись.

#### 4.1.2. Іонени на основі полі(етиленгліколю)

Полімери, що містять полі(етиленгліколь), описані у роботі [61]. І. Димитров і Р. Берлінова синтезували іонени на основі полі(етилен гліколю), використовуючи аніонну полімеризацію оксиду етилену за наявності ініціатора N-метилдіетаноламін [62].

У роботах [63,64] описали синтез, термічні характеристики та іонну провідність нових іоненів на основі полі(етиленгліколю). Подібні дослідження проводили і А. Вагнер із співробітниками. Вони синтезували поліелектроліти, складені з співполімерів полі(етилен-со-акрильної кислоти) з полімерами, що містять метиленові групи між бічними групами карбоксильної кислоти [65].

#### 4.1.3. Іонени на основі полі(пропіленгліколю)

У 1970 р. Рембаум і співробітники вивчали електронну провідність еластомерних амонієвих іоненів, що містять сегменти поліетиленгліколю [66]. Внаслідок поліуретанового преполімеру з розширеним ланцюгом диметиламіноетанолу і дигалогенідів отримали задані еластомерні властивості іоненів. Повідомлені питомі опори знаходяться в діапазоні від 104 до 107 см, що пропорційні відстані між зарядами.

#### 4.1.4. Іонени на основі полідієнів

Порівняно небагато робіт присвячено іоненам на основі поліолефінів. Р. Джиро і співробітники повідомили про новий синтез іоненів на основі поліізопрену [60]. Р. Танака і співробітники синтезували іонени  $x$ , у-оксіетилен [67]. Також А. Ейзенберг порівняв мультиплетності утворення іоненів поліізопрена з натрієвими солями зі співполімерами стирол-(метакрильної кислоти) [13]. С. Ямашита та ін. досліджували можливості для усунення впливу іонного агрегування на набрякання й механічні властивості нових іоненів полібутадієну [68].

#### 4.2. Несементовані іонени

Вперше іонени з високою щільністю заряду досліджували Рембаум та ін. [13]. Пізніше подібні дослідження Рембаум проводив разом з Ногучі [69,70]. У роботах [71–75] описано взаємодію іоненів з доданою сіллю. П. Андер і співробітники вивчали поліелектроліт у перехідному стані полімерного мила N, N-дизаміщених іоненів [76,77].

Низка робіт [67,78–80] Танаки і співробітників присвячений синтезу та дослідженню різних  $x$ , у-оксіетилен іоненів, де  $x$  і  $y$  варіювалися від 2 до 5. В. Меєр та ін. у [81] досліджува-

ли діелектричні властивості несементованих іоненів. Дж. Саламон і Б. Снідер першими синтезували іонени на основі негнучких, циклічних дитретинних амінів [82]. Е. Бортел і А. Кочановський досліджували синтез іоненів на основі дихлориду [83].

Р. Енгель та співробітники описали синтез циклічних структур іоненів [84]. Е. Литман і С. Марвел повідомили про вплив кількості метиленових груп на синтезовану речовину [85].

#### 4.3. Розгалужені та зшиті іонени

У 1973 р. у роботі [70] Рембаум і співробітники описали зіркоподібні та розгалужені іонени. У 2000 р. Е. Рукенштейн і К. Чен отримали зшиті іонени та продемонстрували їх термічно оборотні зшивні властивості [56]. Полімери, що мають хлоридні групи й дитретинний амін, були зшиті один з одним, або з низькомолекулярними дитретинними амінами, або з дихлоридом. Було використано кілька методів для дослідження процесів зшивання й термічного дезшивання, включаючи ІК-спектроскопію, ЯМР-спектроскопію, дослідження розчинності й ДСК. Рукенштейн та ін. пояснили залежність ефективності зшивання від структури низькомолекулярних сполук дитретинного аміну і дихлориду.

#### 5. Властивості й застосування полімерних четвертинних амонієвих солей

Вперше молекулярна маса (найважливіша характеристика полімерів) була визначена у 30-х роках шляхом вимірювання характеристичної в'язкості [12]. Пізніше, у 1960-х і 1970-х рр., Д. Кассон і А. Рембаум провели експерименти з в'язкістю та розсіюванням світла на 3,4- і 6,6-амонієвих іоненах для пояснення взаємозв'язків Марка-Хаувінка і Дебая відповідно [86]. У роботі [87] повідомляється про використання водної нерухомої фази при визначенні молекулярної маси.

Важливою характеристикою іоненів є термічна стабільність. Термічне руйнування амонієвих іоненів описано в роботах [55,56]. З'ясовано, що іонени з високою щільністю заряду мають термічну стабільність до 225–250°C [57].

У роботі [88] вивчено вплив молекулярної маси полімерів на їх властивості. Досліджено густину й гідрофобність аліфатичних й ароматичних іоненів [41, 89]. У [90] описано термічну поведінку полімерів та їх комплексів з полі(акриловою кислотою).

Я. Осада і співробітники досліджували взаємодію  $x$ , у-амонієвих іоненів, де  $x=3, 6$  і  $12$ ,  $y=3, 4, 6$  і  $12$ , з натрій метилсульфатом, натрій гексилсульфатом, натрій додецилсульфатом, натрій октансульфатом і натрій декансульфатом у воді [91]. Автори запропонували кілька механічних пояснень для впорядкування іоненів з поверхнево-активними речовинами. У роботі [92] досліджено вплив густини заряду на комплексоут-

ворення й вищу критичну точку температури розчину. Осада та ін. розвинули каскадну модель для демонстрації того, як невелика кількість іонену може ініціювати процес комплексоутворення.

У огляді [11] наведені результати дослідження комплексів іоненів з різними алкілованими сульфатами, з аніонними сурфактантами, амфіфільними іоненами, адсорбцією іоненів. Іонени з гідрокси-групами та ароматичні полімери використовуються як модифікатори у синтезі сорбентів поліелектроліту для хроматографії іону. Відомо застосування іоненів як каталізаторів і співкаталізаторів гідролізу та окиснення органічних молекул. Унікальні антимікробні властивості четвертинних амонієвих солей обумовлюють їх застосування в антимікробних покриттях.

Значна кількість досліджень, проведених під керівництвом М. Бурмістра [15–17, 19, 25–27, 29, 37, 42, 64, 93], присвячена синтезу й встановленню взаємозв'язку властивості–застосування полімерних четвертинних амонієвих солей. А також проведено синтез, дослідження реакційної здатності та встановлені властивості мономерів для синтезу полімерних четвертинних амонієвих солей [4, 5, 8, 18, 20–22].

У роботах [15, 25] проведено спрямований аналіз, системне дослідження властивостей алкілароматичних полііоненів, а також встановлено можливі сфери їх застосування. Показано, що застосування дитретинних амінів і дигалогенідів алкілароматичного ряду для отримання поліелектролітів дозволяє широко варіювати властивості отриманих полімерів. Досліджено вплив структури мономерів, природи розчинника, температури і тривалості реакції на молекулярну масу поліелектролітів. Встановлені основні закономірності синтезу поліелектролітів у розчинниках з різною полярністю. Показана можливість застосування таких поліелектролітів при електроосажденні кадмію.

У [34] вивчені синтез і властивості поліелектролітів катіонного типу на основі оксиранових сполук. Синтезовані поліелектроліти з різним вмістом в макромолекулі гідрофільних та гідрофобних груп, досліджено їх фізико-хімічні властивості у водних, водно-спиртових, водно-солевих розчинах. Доведено утворення комплексних сполук поліелектроліту з желатиною. Показано перспективність застосування отриманих поліелектролітів у технології отримання та обробки галогенсрібних фотографічних матеріалів.

Вперше [36] проведено синтез нових гідроксилвмісних полімерних четвертинних амонієвих солей з четвертинним атомом азоту в основному ланцюзі макромолекули. Встановлено, що гідролітична стійкість таких полімерів має

аномальний вигляд та визначається здатністю гідроксильної групи до дисоціації.

У [63] досліджено синтез полііоненів з високими показниками іонної провідності, визначено характер іонної агрегації та його вплив на морфологію та релаксаційну поведінку полімерів. Синтезовано низку нових оксіетилен-аліфатичних та оксіетилен-алкілароматичних полііоненів різної іонної концентрації. Вперше встановлено, що акустичні спектри оксіетилен-аліфатичних полііоненів характеризуються наявністю двох областей структурної релаксації. Полііонени характеризуються аномально низьким рівнем стисливості – величина швидкості ультразвуку збільшується зі зростанням іонної концентрації. Встановлено, що введення полііоненів сприяє протіканню процесів гелеутворення у золь-гель системах.

Робота [38] присвячена синтезу полімерних четвертинних амонієвих солей на основі поліетиленгліколів, вивченню їх властивостей у фотографічних системах. Встановлено можливість модифікування гідрохінонового проявника за допомогою катіонної високомолекулярної сполуки. Запропоновано модель міжмолекулярних взаємодій у фотографічному шарі, що дозволяє пояснити механізм дії домішок полімерних четвертинних амонієвих солей на процес хіміко-фотографічної обробки фотоматеріалів. Проаналізовано особливості взаємодії желатину, полікатиона на основі дієпоксиду, та їх комплексів у водних розчинах. Вивчено взаємодію інертного желатину з четвертинними амонієвими солями. Досліджено вплив синтезованих полімерних четвертинних амонієвих солей на основі поліетиленгліколів на розчини триацетилцелюлози та плівки з них. Доведено, що полімерні четвертинні амонієві солі на основі поліетиленгліколів можуть бути використані як модифікатори традиційних галогенсрібних фотосистем на всіх етапах їх виготовлення та обробки.

У роботі [94] наведена розробка полімерних композитів з наповнювачами, модифікованими полімерними четвертинними амонієвими солями. Встановлено, що модифікований полімерною четвертинною амонієвою сіллю сапоніт при введенні у малих дозах сприяє підвищенню міцності зв'язку між гумою і латуньованим металокордом у 1,2–1,5 рази щодо контрольних гум. Показано, що при введенні 1% модифікованого полімерною четвертинною амонієвою сіллю монтморилоніту в полістиролі або поліпропілені відбувається поліпшення міцнісних характеристик.

У [93] описано результати дослідження ефективності використання амонієвих іоненів як модифікаторів поверхні в нанокompозитах на основі глини. Доведено, що модифікатори поверхні будуть зменшувати поверхневу енергію

глини, покращуючи її змочуваність. Автори пояснювали свій вибір іоненів їх стійкістю до окиснювального руйнування. Встановлено, що апретування полімерною четвертинною амонієвою сіллю лляних волокон у результаті комплексоутворення гідроксильних груп целюлози та амонієвих груп полімерних четвертинних амонієвих солей призводить до збільшення міцності на розрив, ударної в'язкості поліпропілену армованого модифікованими волокнами.

Вперше у [40] синтезовано й встановлено взаємозв'язок властивості—застосування полімерних четвертинних амонієвих солей на основі алкілароматичних й аліфатичних дигалогенідів і морфоліну. Вивчено можливість застосування полімерних четвертинних амонієвих солей на основі алкілароматичних й аліфатичних дигалогенідів і морфоліну як ефективних модифікаторів триацетатцелюлозних композицій. Вперше вивчено вплив синтезованих четвертинних амонієвих солей та полімерних четвертинних амонієвих солей на реологічні властивості розчинів триацетату целюлози, термодинамічні параметри в'язкої течії розчинів триацетату целюлози, фізико-механічні властивості плівок, отриманих з розчинів триацетату целюлози. Також досліджено вплив полімерних четвертинних амонієвих солей на процес проявлення чорно-білої галогеносрібної негативної фотоплівки. Вивчено кінетику коагуляції бентонітової глини при введенні полімерних четвертинних амонієвих солей. Встановлено інгібуючу дію полімерних четвертинних амонієвих солей у кислому та нейтральному середовищах, що сприяє використанню їх як компонентів інгібіторів корозії сталі.

Також проведено дослідження можливості застосування полімерних четвертинних амонієвих солей при отриманні нанокомпозитів [95]. Вперше синтезовано монтморилоніт, модифікований полімерною четвертинною амонієвою сіллю на основі епоксидної діанової смоли ЕД-20. Показано, що введення 2%-го модифікованого монтморилоніту в поліамід і полістирол суттєво підвищує їх термостійкість, ударну в'язкість, міцність і відносне подовження.

Робота [43] присвячена синтезу полііоненів на основі третинних діамінів і дигалогенідів на основі епоксидних похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8, дослідженню віскозиметричних, фізико-хімічних, термічних властивостей цих полімерів і визначенню можливостей застосування нових полііоненів у різних хіміко-технологічних процесах. Полііонени на основі епоксидних похідних 1,2-епокси-4,7-діоксононен-8 можна використовувати як компоненти рідких і полімерних електролітів для різних електрохімічних пристроїв. Показано, що синтезовані полііонени є ефективними модифікаторами ком-

позиції на основі триацетату целюлози. Встановлено, що синтезовані полііонени можуть бути як прискорювачами процесу седиментації, так і стабілізаторами суспензії бентоніту.

### Висновки

Для сучасних досліджень хімії високомолекулярних сполук актуальною проблемою є синтез нових, екологічно безпечних, ресурсозбережних полімерів з доступної вихідної сировини. Це обумовлено важливою проблемою людства – охороною навколишнього середовища, для вирішення якої важливо застосовувати так звану «зелену хімію». Це реалізується через запобігання утворення шкідливих викидів і використання відновлювальної сировини у технологічних процесах. У такому аспекті надзвичайної важливості набувають полімерні четвертинні амонієві солі, а саме: полііонени, що можна використовувати як «зелені» розчинники та ін. Полііонени взагалі посідають особливе місце серед значної кількості поліелектролітів. Унікальні властивості зумовлені молекулярною масою й топологічною будовою макромолекул, зарядом, розподілом у ланцюзі макромолекули, й функціональними групами. Усе це сприяє широкому використанню полііоненів у різних хіміко-технологічних процесах. Найбільш актуальною сферою їх застосування є «зелена хімія».

Враховуючи вищенаведений аналіз досліджень полімерних четвертинних амонієвих солей (полііоненів), актуальним є спрямований синтез з доступної сировини нових екологічно безпечних полііоненів з функціональними групами на основі морфоліну, оксиранових сполук.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бурмистр М.В., Бурмистр Е.М. Алкілароматические полиионены. – Днепропетровск: УГХТУ, 2005. – 131 с.
2. Gibbs C.F., Littman E.R., Marvel C.S. Quaternary ammonium salts from halogenate dalkyldimethylamines. 11. The polymerization of gamma-halogenopropyl dimethylamines // J. Am Chem Soc. – 1933. – № 55. – P.753-757.
3. Odijk Th. Possible Scaling relations for polyelectrolyte solutions // Macromolecules. – 1979. – Vol. 12. – P.683-693.
4. Изучение процесса хлорметилирования сополимера стирола с дивинилбензолом / Светкин Ю.В., Таланов А.Н., Кравцов В.С., Дегтярев Е.М., Зак В.Е. // Научная думка. Химическая технология. – 1980. – № 1. – С.103-106.
5. Исследование процесса суспензионной сополимеризации стирола с дивинилбензолом / Бурмистр М.В., Дегтяров О.Е., Шпак П.М. и др. // Современные аспекты синтеза и производства ионообменных материалов: Тез. докл. II Всесоюзного совещания. Черкасы. ОНИИТЭХИМ. – 1983. – С. 15.
6. Тюрина Т.Г. Синтез и исследование полиэлектролитов катионного типа на основе дитретичных аминов и дигалогенидов: Дис... канд. хим. наук: 02.00.06 – Днепро-



петровск, 1980. – 160 с.

7. А.С. 620514 СССР, МКИ<sup>2</sup> С 25 3/26. Электролит кадмирования / Омельченко В.А., Кузнецов А.А. Лошкарев Ю.М. и др. – Опубл. 25.08.78, Бюлл. №31.

8. Исследование процессов электровосстановления ионов кадмия и цинка в водно-органической среде в присутствии четвертичных аммониевых солей / Омельченко В.А., Кравцов В.С., Бурмістр М.В. и др. // Электрохимия и коррозия металлов в водно-органических средах: Тез. докл. I-го Всесоюзного симпозиума. – Ростов-на-Дону. – 1977. – С.103-104.

9. Влияние галоидов и катионов четвертичных аммониевых оснований на анодное растворение никеля / Вдовенко И.Д., Лисогор А.И., Пименова К.Н. и др. // Укр. хим. журн. – 1978. – Т. 44 – № 6. – С.599-605.

10. Вдовенко И.Д., Лисогор А.И., Пименова К.Н. Влияние солей четвертичных аммониевых оснований на анодное растворение никеля в растворах галоидоводородных кислот // Укр. хим. журн. – 1980. – Т. 46. – № 1. – С.9-12.

11. Werner Jaeger, Joerg Bohrisch, Andre Laschewsky. Synthetic polymers with quaternary nitrogen atoms – Synthesis and structure of the most used type of cationic polyelectrolytes // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35. – P.511-577.

12. Sharlene R. Williams, Timothy E. Long. Recent advances in the synthesis and structure–property relationships of ammonium ionenes // Progress in Polymer Science – 2009. – Vol. 34. – P.762-782.

13. Rembaum A., Baumgartner W., Eisenberg A. Aliphatic ionenes // J. Polym Sci Polym Lett Ed. – 1968. – № 6. – P.159-171.

14. Polymerization of water soluble cationic vinyl monomers / Jaeger W., Hahn M., Lieske A., Zimmermann A. // Macromol Symp. – 1996. – № 111. – P.95-106.

15. Бурмістр М.В. Алкилароматические полиионены. Синтез, свойства и применение: Дис...докт. хим. наук: 02.00.06. – Днепропетровск, 1995. – 366 с.

16. Кравцов В.С., Бурмістр М.В., Тюрина Т.Г. Исследование реакции получения полимерных четвертичных аммониевых солей в водно-ацетоновых смесях // Укр. хим. журн. – 1980. – Т. 46. – № 4. – С.397-399.

17. Бурмістр М.В., Дегтярев О.Е., Мордвинцева Л.П. Исследование реакции образования полиионенов на основе диарильных дигалогенидов и третичных диаминов // Вопр. химии и хим. технологии. – 1984. – Вып. 74. – С. 102-105.

18. Бурмістр М.В., Светкин Ю.В. Использование реакционной способности алкилароматических третичных диаминов // Вопр. химии и хим. технологии. – 1982. – Вып. 70. – С.6-10.

19. Бурмістр М.В., Светкин Ю.В., Рябенко В.В. Исследование реакции образования полимеров с четвертичными атомами азота в основной цепи макромолекулы на основе N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамина и N,N'-диметил-пиперазина // Вопр. химии и хим. технологии. – 1981. – Вып. 62. – С.51-53.

20. Бурмістр М.В., Светкин Ю.В., Маловичко Н.С. Исследование реакционной способности бис-хлорметиларенов // Известия вузов СССР. Химия и химич. технология. – 1981. – Т. 24. – № 5. – С.550-552.

21. Бурмістр М.В., Дегтярев О.Е., Светкин Ю.В. Ис-

следование реакции образования ионенов на основе мономеров с различной реакционной способностью функциональных групп. – Черкасы. – 1980. – 7с.

22. Бурмістр М.В., Занина И.А., Ковтун Н.В. Исследование основности третичных диаминов // Вопр. химии и хим. технологии. – 1983. – Вып. 73. – С.80-82.

23. Разводовский Е.Ф., Некрасов А.В., Екинолопан Н.С. Синтез и исследование полимеров, содержащих четвертичный атом азота в основной цепи макромолекулы // Высокомол. соед. Сер.А. – 1971. – Т. 13. – № 9. – С.1980-1985.

24. Кватернизация замещенных N,N-диметиланилинов бензилбромидом / Tsuruta M., Murai K., Sato T. et. al. // I. Chem. Soc. Jap., Chem. And Chem. – 1972. – № 6. – P. 1118–1121.

25. Бурмістр М.В. Синтез и изучение свойств полимерных четвертичных аммониевых солей: Дис... канд. хим. наук: 02.00.06. – Днепропетровск, 1978. – 149 с.

26. Кравцов В.С., Бурмістр М.В., Тюрина Т.Г. Исследование в области синтеза и применение полимерных четвертичных аммониевых солей // Вопр. химии и хим. технологии. – 1980. – Вып. 59. – С.92-96.

27. Кравцов В.С., Светкин Ю.В., Бурмістр М.В. Кинетика реакции N,N,N',N'-тетраметил-п-ксилилендиамина с п-ксилилендихлоридом в растворителе ацетон-вода // Вопросы кинетики и катализа. – Иваново: Изд. ИХТИ. – 1978. – С.14-17.

28. Aitken, Banger G.M., Cijk J.W. Isomerization reaction III // J. Chem. Soc. – 1950. – P.331-335.

29. Бурмістр М.В., Тюрина Т.Г. Полиэлектролиты на основе алкилароматических дитретаминов и дигалогенидов // Труды ИРЕА, химические реактивы и особо чистые вещества. – М. – 1979. – Вып. 41. – С.146-147.

30. Кравцов В.С. Синтез полимерів і мономерів на основі хлорпохідних ксилола. – Дніпропетровськ, 1966. – 138 с.

31. Rembaum A., Rile H., Somoano R. Kinetics of formation of high charge density ionene polymers // J. Polym. Sci. – 1970. – Vol. 8. – № 7. – P.457-466.

32. Сорокин В.П. Исследования в области синтеза полимеров на основе фурановых соединений. Дис... канд. хим. наук: 02.00.06. – Днепропетровск, 1967. – 116 с.

33. Gibbs C.F., Littmann E.R., Marvel C.S. Quaternary ammonium salts from halogenated alkyl dimethylamines. II. The polymerization of gamma-halogenopropyl dimethylamines // J. Am Chem Soc. – 1933. – № 55. – P.753-757.

34. Шанка В.Х. Синтез и свойства полиэлектролитов катионного типа на основе оксирановых соединений: Дис... канд. хим. наук: 02.00.06. – Днепропетровск, 1987. – 179 с.

35. Noguchi H. Ionene Polymers. In: Salomone JC, editor. Polymeric material encyclopedia // Boca Raton, London, New York, Tokyo: CRC Press. – 1996. – P.3392–3421.

36. Кравцов О.В. Синтез та властивості іонногенних та функціональних гідроксилвмісних полімерів: Дис... канд. хим. наук: 02.00.06. – Дніпропетровськ, 1998. – 141 с.

37. Синтез и исследование физико-химических свойств полиионенов / Бурмістр М.В., Липатов Ю.С., Шилов В.В., Сухой К.М., Шевченко В.В., Земцов В.В. // Вопр. химии и хим. технологии – 2000. – № 2. – С.77–84.

38. Земцов В.В. Полімерні четвертинні амонієві солі



- та їх властивості у фотографічних системах: Дис... канд. хім. наук: 02.00.06. – Дніпропетровськ, 2002. – 160 с.
39. *Dragan E.S., Ghimici L.* Nitrogen based synthetic polycations: syntheses and applications. In: Dragan E.S. editor. Focus on Ionic Polymers / Trivandrum, Kerala: Research Signpost 37/ 661 Fort P.O. – 2005. – P.1-48.
40. *Свердліковська О.С.* Полімерні четвертинні амонієві солі на основі алкілароматичних та аліфатичних дигалогенідів і морфоліну: Дис...канд. хім. наук: 02.00.06. – Дніпропетровськ, 2007. – 177 с.
41. *Raskop M.P., Grimm A., Seubert A.* Polystyrene immobilized ionenes as novel stationary phase for ion chromatography // *Microchim Acta.* – 2007. – № 158. – P.85-94.
42. *Свердліковская О.С., Бурмистр М.В., Шанка В.Х.* Синтез и исследование поличетвертичных аммониевых оснований // *Вопр. химии и хим. технологии* – 2008. – № 4. – С.44-55.
43. *Бурмістр О.М.* Синтез, властивості та застосування полііоненів на основі епоксидованих похідних 1,2-епокси-4,7-діоксонен-8: Дис...канд. хім. наук: 02.00.06. – Дніпропетровськ, 2011. – 157 с.
44. *Lyotropic and thermotropic phase transitions in films of ionene-alkyl sulfate complexes / Yu.Q., Froemmel J., Wolff T., Stepanek M., Prochazka K.* // *Langmuir.* – 2005 – Vol. 21 – P.6797-6804.
45. *Quaternary polyamidoamines, the production thereof corresponding agents and the use there of PCT.* / Witteler H., Sanner A., Speakman J.-B., Drohmann C., Hahn M., Jaeger W. // *Int Appl. WO: 03/014192A1* – 2003. – 1113 p.
46. *Дудка А.Н.* Синтез та дослідження властивостей іоненів на основі модифікованих природних та синтетичних полімерів: Дис...канд. техн. наук: 02.00.06. – Дніпропетровськ, 1991. – 152 с.
47. *Dragan S., Cazacu M., Toth A.* Ionic organic/inorganic materials. I. Novel cationic siloxane copolymers containing quaternary ammonium salt groups in the backbone // *J. Polym Sci Part A Polym Chem.* – 2002. – № 40. – P.3570-3578.
48. *Варіан К.Е.* Синтез та властивості іоненів на основі ω-галогенаціламідів: Дис...канд. хім. наук: 02.00.06. – Дніпропетровськ, 1983. – 158 с.
49. *Kohjiya S., Ohtsuki T., Yamashita S.* Poly-electrolyte behavior of an ionene containing poly(oxytetramethylene) units // *Makromol Chem.* – 1981. – № 2. – P.417-420.
50. *Leir C.M., Stark J.E.* Ionene elastomers from polytetramethylene oxide diamines and reactive dihalides. I. Effect of dihalide structure on polymerization and thermal reversibility // *J. Appl Polym Sci.* – 1989. – № 38. – P.1535-1547.
51. *Structure–property behavior of elastomeric segmented PTMO ionene polymers / Feng D., Venkateshwaran L.N., Wilkes G.L., Leir C.M., Stark J.E.* // *J. Appl Polym Sci.* – 1989. – № 38. – P.1549-1565.
52. *Structure–property relationships of ionene polymers / Klun T.C., Wendling L.A., Van Bogart J.W.C., Robbins A.F.* // *J. Polym Sci A.* – 1987. – № 25. – P.87-109.
53. *One-pot synthesis and characterization of aliphatic poly(oxytetramethylene) ionene / Ikeda Y., Murakami T., Urakawa H., Kohjiya S., Grottenmuller R., Schmidt M.* // *Polymer.* – 2002. – № 43. – P.3483-3488.
54. *Aliphatic poly(oxytetramethylene) ionenes: effect of counter-anion on the properties and morphology / Y. Ikeda, J. Yamato, T. Murakami, K. Kajiwara* // *Polymer.* – 2004. – № 45. – P.8367-8375.
55. *Thermal stability of modified telechelic polystyrenes / Charlier P., Jerome R., Teysse P., Prud'homme R.E.* // *J. Polym Sci A Polym Chem.* – 1993. – № 31. – P.128-134.
56. *Ruckenstein E., Chen X.N.* Covalent cross-linking of polymers through ionene formation and their thermal de-cross-linking // *Macromolecules.* – 2000. – № 33. – P.8992-9001.
57. *Tsutsui T., Tanaka R., Tanaka T.* Mechanical relaxations in some ionene polymers. I. Effect of ion concentration // *J. Polym Sci Polym Phys Ed.* – 1976. – № 14. – P.2259-2271.
58. *Synthesis and characterization of novel 12,12-ammonium ionenes: evaluating mechanical properties as a function of molecular weight / Williams S.R., Borgerding E.M., Layman J.M., Wang W., Winey K.I., Long T.E.* // *Macromolecules.* – 2008. – № 41. – P.5216-5222.
59. *Grassl B., Galin J.C.* Segmented poly(tetramethylene oxide) zwitterionomers and their homologous ionenes. I. Synthesis, molecular characterization, and thermal-stability // *Macromolecules.* – 1995. – № 28. – P. 035-7045.
60. *Yano S., Tadano K., Jürjme R.* Dielectric-properties of a model cationic ionomer // *Macromolecules.* – 1991. – № 24. – P.6439-6442.
61. *Polyethylenimine-graft-poly(ethyleneglycol) copolymers: influence of copolymer block structure on DNA complexation and biological activities as gene delivery systems / Petersen H, Fechner P.M., Martin A.L., Kunath K., Stolnik S., Roberts C.J., et al.* // *Bioconjugate Chem.* – 2002. – № 13. – P.845-854.
62. *Dimitrov I.V., Berlinova R.V.* Synthesis of poly(ethylene-oxide)s bearing functional groups along the chain // *Macromol Rapid Commun.* – 2003. – № 24. – P.551-555.
63. *Сухий К.М.* Структура, молекулярна рухливість та іонна провідність оксіетиленвмісних полііоненів: Дис... канд. хім. наук: 02.00.06. – Дніпропетровськ, 2002. – 217 с.
64. *Structure, thermal properties and ionic conductivity of polymeric quaternary ammonium salts (polyionenes) containing ethylene oxide and aliphatic chain fragments / Burmistr M.V., Sukhyu K.M., Shilov V.V., Pissis P., Polizos G., Spanoudaki A., et al.* // *Solid State Ionics.* – 2005. – № 176. – P.1787-1792.
65. *Synthesis and morphology of well-defined poly(ethylene-co-acrylic acid) copolymers / Baughman T.W., Chan C.D., Winey K.I., Wagener K.B.* // *Macromolecules.* – 2007. – № 40. – P.6564-6571.
66. *Somoano R., Yen S.P.S., Rembaum A.* VI Electronic conductivity of elastomeric ionenes // *J. Polym Sci Polym Lett Ed.* – 1970. – № 8. – P.467-479.
67. *Tsutsui T., Tanaka R., Tanaka T.* Dynamic mechanical properties of some novel ionene polymers // *J. Polym Sci Polym Phys Ed.* – 1975. – № 13. – P.2091-2102.
68. *Synthesis and properties of elastomeric ionenes. I. Polybutadiene ionenes / Yamashita S., Itoi M., Kohjiya S., Kidera A.* // *J. Appl Polym Sci.* – 1988. – № 35. – P.1927-1935.
69. *Noguchi N., Rembaum A.* Ionene polymers. II. Formation of cyclic and linear compounds or polymers from N,N,N',N'-tetramethyl-α,ω-diaminoalkanes and α,ω-dibromoalkanes // *J. Polym Sci Polym Lett Ed.* – 1969. – № 7. – P.383-394.
70. *Yen S.P.S., Casson D., Rembaum A.* The polymerization

- of 3-dimethylamino-n-propylchloride and the formation of star-shaped and branched polyelectrolytes // *Polym Sci Technol.* – 1973. – P.291-312.
71. *Fuoss R.M.* Viscosity function for polyelectrolytes // *J. Polym Sci.* – 1948. – № 3. – P.603-604.
72. *Dobrynin A.V., Rubinstein M.* Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces // *Prog Polym Sci.* – 2005. – № 30. – P.1049-1118.
73. *Eisenberg A., Hird B., Moore R.B.* A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers // *Macromolecules.* – 1990. – № 23. – P.4098-4107.
74. *Eisenberg A., King M.* Ion containing polymers. – New York: Academic Press, 1977. – 148 p.
75. *Holliday L., editor.* Ionic polymers. – New York: Halstead Press, 1975. – 164 p.
76. *Sonnessa A.J., Cullen W., Ander P.* A new class of cationic polysoaps // *Macromolecules* 1980. – Vol. 13. – P.19519-19526.
77. *Knapick E.G., Hirsch J.A., Ander P.* Synthesis and viscosity studies of some novel ionene polymers // *Macromolecules* – 1985. – Vol. 18. – P.1015-1021.
78. *Sugisaki M., Suga H., Seki S.* Calorimetric study of the glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice // *Bull Chem Soc Jpn.* – 1968. – № 41. – P.2591-2599.
79. *Yue Y.Z., Angell C.A.* Clarifying the glass-transition behaviour of water by comparison with hyperquenched inorganic glasses // *Nature.* – 2004. – № 427. – P.717-720.
80. *Tsutsui T., Tanaka R., Tanaka T.* Mechanical relaxations in some ionene polymers. II. Effect of counterions and absorbed water // *J. Polym Sci Polym Phys Ed.* – 1976. – № 14. – P.2273-2284.
81. *Dielectric* and electric relaxation in ionene-glasses / Meyer W.H., Rietz R.R., Schaeffer D., Kremer F. // *Electrochim Acta.* – 1992. – № 37. – P.1491-1494.
82. *Salamone J.C., Snider B.* Quaternary ammonium polymers from 1,4-diaza [2.2.2] bicyclooctane // *J. Polym Sci A Polym Chem.* – 1970. – № 8. – P.3495-3501.
83. *Bortel E., Kochanowski A.* Chloro-ionenes from dichlorides and tertiary amines // *Makromol Chem.* – 1987. – № 188. – P.2019-2026.
84. *Cohen J.I., Shteto V., Engel R.* Polycations 8: the synthesis of polycationic rings // *Synthesis.* – 2000. – № 9. – P.1263-1268.
85. *Littman E.R., Marvel C.S.* Cyclic quaternary ammonium salts from halogenated aliphatic tertiary amines // *J. Am Chem Soc.* – 1930. – № 52. – P.287-294.
86. *Casson D., Rembaum A.* Solution properties of novel polyelectrolytes // *Macromolecules.* – 1972. – № 5. – P.75-81.
87. *Aqueous* size exclusion chromatography of aliphatic ionenes for absolute molecular weight characterization / Layman J.M., Borgerding E.M., Williams S.R., Heath W.H., Long T.E. // *Macromolecules.* – 2008. – № 41. – P.4635-4641.
88. *Tashiro T.* Antibacterial and bacterium adsorbing macromolecules // *Macromol Mater Eng.* – 2001. – № 286. – P.63-87.
89. *Effects* of chargedensity and hydrophobicity of ionene polymer on cell binding and viability / Narita T., Ohtekeyama R., Nishino M., Gong J.P., Osada Y. // *Colloid Polym Sci.* – 2000. – № 278. – P.884-887.
90. *Thermal* behaviour of some cationic polyelectrolytes and polyelectrolyte complexes / Dragan S., Dranca I., Ghimici L., Cristea M., Funduianu G.H., Lupascu T. // *Eur Polym J* – 1998. – Vol. 34. – P.733-737.
91. *Surfactant* binding of polycations carrying charges on the chain backbone: cooperativity, stoichiometry and crystallinity / Chen L., Yu S., Kagami Y., Gong J., Osada Y. // *Macromolecules.* – 1998. – Vol. 31. – P.787-794.
92. *Okawa K., Gong P.P., Osada Y.* Self-propagating association of zwitterionic polymers initiated by ionene polymers // *Macromol Rapid Commun.* – 2002. – Vol. 23. – P. 423-425.
93. *Synthesis*, structure, thermal and mechanical properties of nanocomposites based on linear polymers and layered silicates modified by polymeric quaternary ammonium salts (ionenes) / Burmistr M.V., Sukhyi K.M., Shilov V.V., Pissis P., Spanoudaki A., Sukha I.V., et al. // *Polymer.* – 2005. – Vol. 46. – P.12226-12232.
94. *Суха І.В.* Розробка полімерних композитів з наповнювачами, модифікованими полімерними амонієвими солями: Дис... кан. техн. наук: 05.17.06. – Днепропетровск, 2003. – 146 с.
95. *Томіло В.І.* Наноккомпозити на основі термопластів та модифікованого полімерною амонієвою сіллю монтморилоніту: Дис... кан. техн. наук: 05.17.06. – Днепропетровск, 2008. – 108 с.

Надійшла до редакції 5.02.2014