

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

ІВАНИЦЬКИЙ

Володимир Борисович

УДК 532

**ЗОЛЬ - ГЕЛЬ ПЕРЕХІД І ДИФУЗІЯ РІДИН**

**У ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛЯХ НА ОСНОВІ ТЕТРАОРТОСИЛІКАТУ**

Спеціальність 01. 04. 14 - Теплофізика і молекулярна фізика

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1992



Робота виконана на кафедрі молекулярної фізики  
ім. Тараса Шевченка

Наукові керівники:

доктор фізико-математичних наук, професор **БУЛАВІН Л.А.**

доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник  
**МЕЛЬНИЧЕНКО Ю.Б.**

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор **ЧАЛИЙ О.В.**

кандидат фізико-математичних наук, ст. науковий співробітник **СЛІСЕНКО В.І.**

Провідна установа - Одеський державний університет

Захист відбудеться " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 1992 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д. 068.1822 у Київському університеті ім.Тараса Шевченка /252022, Київ-22, проспект акад. Глушкова, 6, фізичний факультет/

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Київського університету

Автореферат розісланий " \_\_\_\_ " жовтня 1992 р.

Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради

Варжан  
доцент Верлан С.М.  
АН УРСР

### Загальна характеристика роботи

#### Актуальність теми дослідження

Розвиток фізики полімерних гелів за останні роки визначається як теоретичними, так і прикладними дослідженнями механізмів золь-гель переходу. Завдяки встановленню глибокої фізичної аналогії між явищем гелеутворення і фазовими переходами другого роду був сформульований скеалінговий підхід, який відображає флуктуаційну природу золь-гель переходу і дає новий імпульс у вивченні явища гелеутворення в різних системах.

Водночас розвинуті в останні роки теоретичні підходи, які описують самодифузію молекул і малих частинок у пористих полімерних матрицях гелів і базуються на модельних уявленнях про самодифузію броунівських частинок через поле випадкових перешкод, є стимулом для експериментального вивчення динаміки рідин у так званих пористих середовищах.

Найбільш зручними об'єктами як для вивчення золь-гель переходу, так і дифузії рідин є хімічні гелі, що дозволяють проводити експерименти за умов, закладених в модельні уявлення сучасних теорій. Разом з тим вони мають також важливе практичне застосування. Відзначимо, що штучно синтезовані гелі можуть бути використані як поновлювані мембрани, середовища для нелінійної оптики, ядерної фізики, матриці для запису інформації, штучні м'язи, середовища для утилізації радіоактивних відходів тощо.

Проте на сьогодні залишається недостатньо вивченим питання про фізичну природу та механізми гелеутворення в різних системах.

Інформація про динаміку гелів - асоційованих рідин також недостатня і суперечлива, що значною мірою, на наш погляд, пов'язано з необхідністю використання для таких експериментів адекватних методик дослідження.

Обмеженість прецизійних експериментальних даних про дифузію рідин в пористих середовищах не дозволяє в'ясувати причини, що ведуть до обмеження мобільності молекул цих рідин при наявності просторово-зшитого полімерної сітки гелю.

Все це і зумовлює актуальність дослідження золь-гель переходу і процесів масопереносу в пористих гелях.

Мета роботи:

- встановлення фізичних механізмів та особливостей золь-гель переходу в розчинах тетраортоسیлікату при хімічному гелеутворенні;

- в'ясування закономірностей макроскопічного місопереносу рідин у гелях шляхом пропускання повільних нейтронів;

- аналіз кінетичних властивостей рідин в алкогелях на основі даних про квазіпружне розсіяння повільних нейтронів, а також встановлення особливостей фазових діаграм реакційних сумішей, які використовувались для виготовлення аерогелів.

Наукова новизна роботи

Розроблена методика для експериментального дослідження кінетичних і рівноважних властивостей рідин у гелях, що базується на пропусканні повільних нейтронів.

За допомогою цієї методики проведені комплексні дослідження процесів місопереносу рідин у кремнійорганічних гелях, досліджені фазові діаграми реакційних сумішей, які використовувались для виготовлення аерогелів.

Досліджено золь-гель перехід у розчинах тетраортосілікату, виявлені структурні особливості в будові алкогелів. Експериментально підтверджена справедливості висновків теорії критичної перколяції щодо опису золь-гель переходу в реакційних сумішах на основі силікоєфірів.

Вперше використано метод квазіпружного розсіяння повільних нейтронів для дослідження трансляційної динаміки молекул розчинників у високопористих кремнійорганічних гелях. Виявлено механізми, що ведуть до обмеження мобільності молекул рідин, насичуючих пористе середовище.

Практична значимість роботи

Одержано нові результати, що висвітлюють фізичну природу золь-гель переходу в тетраортосілікаті (TEOS) і динаміку рідин, введених у пористе середовище гелевих матриць. Це складає методологічну базу для розробки способів синтезу принципово нових вис. пористих неорганічних матеріалів - аерогелів, які

характеризуються унікальними фізико-хімічними властивостями.

Результати, отримані в роботі, слугуватимуть біля глибокому розумінню фізичних процесів масопереносу рідина в кремнійорганічних гелях при наявності стеричних обмежень, утворених кластерами квазіпористих середовищ. Разом з тим, одержані результати, крім їх практичного застосування, можуть бути використані в розробці та розвитку фундаментальних уявлень про масоперенос у пористому середовищі.

#### На захист виносяться такі висновки:

- поведінка в'язкості гелеутворюючих розчинів на основі тетраортосилкату та гідродинамічного радіусу геле-кластерів за умов низьких швидкостей поліконденсації підпорядковується скейлінговим співвідношенням з критичними індексами, близькими до перколяційних;

- зміна відносних швидкостей гідролізу і поліконденсації ТЕОС та використання різних видів синтезу зумовлює відмінності у фрактальній будові кремнійорганічних гелей;

- дифузія молекул рідина у кремнієвих гелях описується моделлю "ефективного середовища" і може здійснюватись як за механізмом розсіяння (етанол), так і за механізмом гідродинамічної самовзаємодії (двоокис вуглецю) в сітках гелю;

- зростання концентрації кремнійорганічних гелей може призводити до збільшення одночасткового внеску в повний коефіцієнт самодифузії етанолу водночас із загальним обмеженням мобільності дифундуючих молекул.

#### Апробація роботи

Результати дисертаційної роботи лягли в основу повідомлень на Восьмій Міжнародній конференції з властивостей рідина у малих об'ємах (Київ, 1990); Четвертій Всесоюзній конференції молодих дослідників "Актуальні питання теплофізики і фізичної гідродинаміки" (Новосибірськ, 1991); П'ятій Всесоюзній нараді з полімерних оптичних матеріалів (Ленінград, 1991); Другій Всесоюзній нараді з використанням розсіяння нейтронів у фізиці твердого тіла (Ленінград, 1991); Сьомій Республіканській

конференції з високомолекулярних сполук /Рубіжне, 1991/;  
Тринадцяті наукові конференції з хімії та фізико-хімії  
полімерів і композиційних полімерних матеріалів /Київ, 1991/;  
Міжнародні школи - семінари "Сучасні проблеми фізико-хімії  
макромолекул" /Пушкіно, 1991/; Сьоміє Всесоюзні конференції  
"Сучасні проблеми теплофізики" /Новосібір'к, 1992/;  
Регіональному семінарі "Структурно-динамічні процеси у  
неупорядкованих середовищах" /Самарканд, 1992/; Дев'ятіє  
теплофізичні конференції СНД /Махачкала, 1992/.

Результати, по темі дисертаційного дослідження  
обговорювались на наукових семінарах кафедри молекулярної фізики  
Київського університету ім. Тараса Шевченка, наукових семінарах  
відділу ядерної фізики Інституту ядерних досліджень АН України і  
щорічних наукових конференціях Інституту хімії  
високомолекулярних сполук АН України.

#### Публікації

Основні результати дисертаційного дослідження опубліковані  
в 15 роботах, які приведені в кінці автореферату.

#### Структура і об'єм дисертації

Дисертація складається із вступу, чотирьох глав, висновків,  
списку літератури (159 назв). Робота викладена на 139 сторінках  
машиннописного тексту, включає 43 рисунки і 7 таблиць.

#### ЗМІСТ РОБОТИ

У Вступі обґрунтовується актуальність теми дослідження,  
визначаються пред мети і завдання дослідження,  
арґументується наукова новизна, теоретична і практична  
визначність роботи, формулюються основні положення, що виносяться  
на захист, описується структура роботи.

## Глава I. ЗОЛЬ - ГЕЛЬ ПЕРЕХІД І ВЛАСИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛЕЙ

У першій главі аналізуються теоретичні підходи до опису явища гелутворення. Розглянуто класичний і перколяційний механізми виникнення гель-кластерів. Приведені основні статистичні співвідношення, за допомогою яких описується динаміка золь-гель процесу.

Проведено аналіз сучасних теорій, які описують самодифузіву рідин, введених у пористі середовища.

На основі аналізу існуючих даних обґрунтована необхідність експериментального вивчення кремнійорганічних гелей з точки зору золь - гель перетворення і дифузії насичуючих рідин.

## Глава II. ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ ПРОПУСКАННЯ ПОВІЛЬНИХ НЕЙТРОНІВ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ РІВНОВАЖНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ВЛАСИВОСТЕЙ РІДИН У ПОЛІМЕРНИХ ГЕЛЯХ.

У другій главі описано перспективні методи для дослідження статичних та динамічних характеристик полімерних гелей, що базуються на пропусканні повільних нейтронів. Приведені основні співвідношення, що описують етапи нейтронного експерименту при визначенні концентрації компонентів у співіснуючих фазах систем "рідина + рідина + пара" при різних температурах. Показано, що при умові залежності величини пропускання  $P$  одного з компонентів від температури  $T$ , співвідношення для визначення об'ємної долі компоненту  $v$  в ділянці нейтронним перерізом  $\sigma$  набуває вигляду:

$$\sigma(T) = k(T) \ln(P(T)/P^0(T)) \quad (1)$$

де  $k(T)$ ,  $P^0(T)$  - калібрувальні константи.

Описана методика вимірювання макроскопічного масопереносу рідин у гелях з використанням розв'язку рівняння Фіка у вигляді:

$$C(x, z) = C_0(1 - \exp(-L/r)) \quad (2)$$

де  $\bar{c}$  - середня концентрація дифундуєчої речовини,  $\tau = 4x^2/n^2D$  - характеристичний час релаксації концентрації на відстані  $x$  від межі поділу "гель - резервуар";  $D$  - коефіцієнт дифузії.

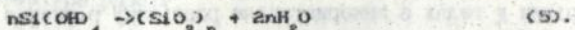
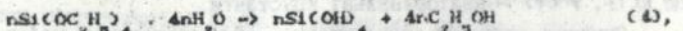
Викладено також основні співвідношення щодо методики виміру коефіцієнта тертя  $\zeta$  у полімерних гелях.

Метод пропускання повільних нейтронів дозволяє з високою точністю ( $\leq 0.1\%$ ) визначити концентрацію компонентів, що характеризуються суттєво відмінними нейтронними перерізами. При цьому необхідний ступінь контрасту в перерізах взаємодії досягається ізотопною заміною (в наших експериментах, наприклад, протодований - дейтерований етанол). Експериментальна установка забезпечує мінімальний крок переміщення зрачка  $\Delta x \approx 5 \cdot 10^{-5}$  м, а система коліматорів дозволяє формувати нейтронний пучок вузьким по вертикалі  $\Delta h \approx 5 \cdot 10^{-4}$  м.

Таким чином, висока точність, універсальність та оперативність отримання даних зумовили перевагу методу пропускання повільних нейтронів перед іншими методиками для визчення полімерних кремніорганічних гелів.

### Глава III. ВОЛЬ - ГЕЛЬ ПЕРЕХІД В РОЗЧИНАХ ТЕТРАОРТОСИЛКАТУ І ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В РЕАКЦІЙНИХ СУМІШАХ, ВИКОРИСТОВУВАНИХ ДЛЯ ОТРИМАННЯ АЕРОГЕЛІВ.

У третій главі представлені результати проведених нами експериментальних досліджень явища гелутворення в тетраетоксісилані різними методами та проведено зіставлення одержаних даних. Воль - гель перехід у спиртowych розчинах ТЕОС відбувається з утворенням "нескінченної" сітки згідно рівнянь, що описують його гідроліз (4) та подальшу поліконденсацію (5):



При низьких швидкостях поліконденсації визначалась поведінка в'язкості в гелутворюєчій системі, гідродинамічного радіусу

гель - кластерів, з такою структурою: особливості гелю, одержаного при різних умовах синтезу згідно рівнянь (4) і (6).

Для виготовлення досліджуваних гелеутворюючих розчинів використовували тетраортосилікат «ос.ч» марки 14 - з ОП - 1), спирт - ректифікат, відстильована вода, а також катализатори марки «хч». Реологічні вимірювання, результати яких зображались за скеджінговим співвідношенням:

$$\eta = (\rho_c - \rho)^{-k} \quad (8),$$

показали, що значення скеджінгового індекса  $k$  знаходиться в межах  $k = (0.7 + 0.8) \pm 0.04$  для діапазону концентрацій ГЕОС  $0.172 \leq \rho_{\text{ГЕОС}} \leq 0.825$  в температурному інтервалі  $313 \leq T \leq 340^\circ \text{K}$ , (рис.1).

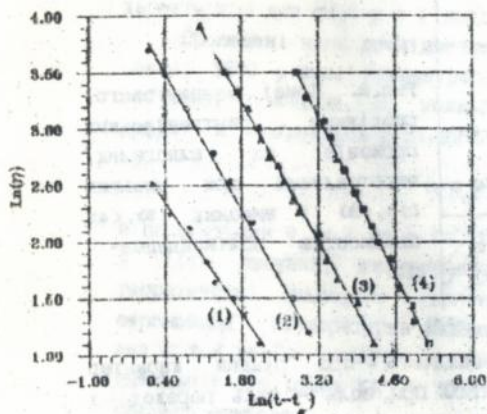


Рис.1. Кінетичні залежності в'язкості  $\eta$  для суміші ГЕОС /  $\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1 : 4 : 14$ , при температурах (1) -  $40^\circ\text{C}$ ; (2) -  $50^\circ\text{C}$ ; (3) -  $65^\circ\text{C}$ ; (4) -  $70^\circ\text{C}$ . Тангенс кута нахилу відповідає значенню індекса  $k$  в рівнянні (8)

Одержані результати добре узгоджуються з висновками теорії критичної перколяції, яка передбачає значення  $k = 0.7$ .

Проведені нами експерименти по спектроскопії оптичного виміщення, в яких визначено гідродинамічний радіус гелю-кластерів, також показали, що значення відповідного індексу  $n = (0.8 + 0.88) \pm 0.04$  близьке до передбаченого теорією ( $n = 0.8$ ). На основі одержаних експериментальних даних можна зробити висновок про перколяційний механізм росту кластерів у розчинах

TEOS, а також встановити необхідні параметри (час гелютворення, температуру), що забезпечують завершеність золь-гель переходу у тетраортосилікаті згідно рівнянь (4) і (5).

В процесі дослідження структури алкогелів на основі TEOS методом малокутового розсіяння рентгенівських променів виявлено їх фрактальну будову. Встановлено, що величина фрактальних розмірностей, визначених на основі аналізу кривих малокутового рентгенівського розсіяння (рис.2), змінюється при різних умовах синтезу. При низьких швидкостях поліконденсації утворюються фрактальні структури з розмірністю  $d_f = (1.85 - 1.87) \pm 0.02$ , а при умові швидкої поліконденсації утворюються френтали з розмірністю  $d_f = (2.3 - 2.4) \pm 0.02$ .

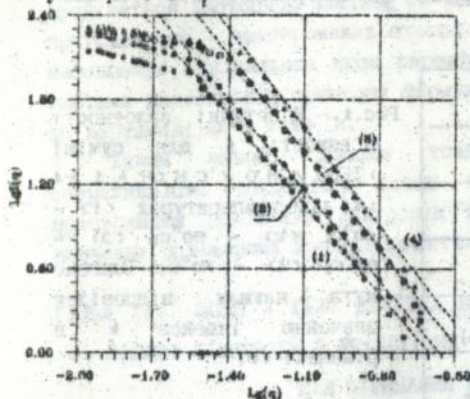


Рис. 2. Криві малокутового розсіяння рентгенівських променів на алкогелях, виготовлених при низьких (1), (2) і високих (3), (4) швидкостях поліконденсації.

Одержані дані переконливо свідчать про рівня характер кластерування в розчинах TEOS при золь - гелі переході і дозволяють отримувати алкогелі з наперед заданою структурою.

#### Глава IV. МАСОПЕРЕНОС РІДИН У КРЕМНІОРГАНІЧНИХ ГЕЛЯХ НА ОСНОВІ ТЕТРАОРТОСИЛІКАТУ.

У чотирьох главах описані результати дослідження процесів макроскопічної дифузії рідин ( $C_2H_5OH$  і  $CO_2$ ) і динаміки молекул етанолу у високопористих кремніорганічних гелях.

Згідно сучасних тверджень для опису самодифузії молекул

рідин у пористих гелях може використовуватись підхід, оснований за моделі "ефективного середовища". Фундаментальне співвідношення, яке описує концентраційну залежність коефіцієнта дифузії в рамках даної моделі, має вигляд:

$$D/D_0 = 1 - a \cdot \rho - b \cdot \sqrt{\rho} \quad (7)$$

де  $D_0 = D(\rho = 0)$ ,  $a$  і  $b$  - константи, що залежать від розмірів дифундуючих частинок і перешкод.

Теоретично обґрунтовано, що для систем, в яких обмежена мобільності молекул рідин відбувається за механізмом розсіяння на перешкодах, більш істотним є вклад лінійної частини рівняння (7), тоді як квадратична залежність концентрації є характерною для систем з гідродинамічною самовазомодією.

Проведені нами дослідження дифузії етанолу в алкогелях на основі ТЕОС різної концентрації методом пропускання повільних нейтронів показали, що концентраційна залежність коефіцієнта дифузії  $D$  описується рівнянням:

$$D/D_0 = 1 - k\rho \quad (8)$$

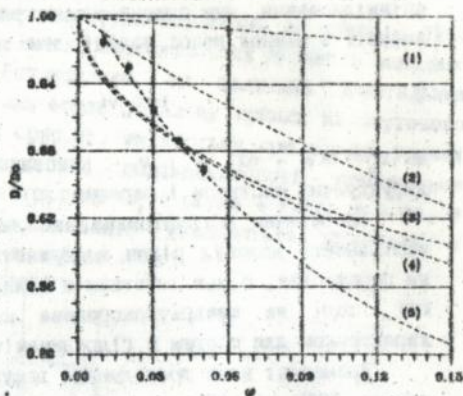
в параметрах  $D_0 = 2,66 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $k = 6,93$  (рис. 3). Як видно з цього рисунка, експериментальні дані описуються тільки теоретичним підходом на основі моделі "ефективного середовища". Температурна залежність величини  $D$  у діапазоні  $292 \leq T \leq 318^\circ \text{К}$  описується законом Арреніуса. Величина енергії активації при цьому ( $E_a = 3,97 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) близька до  $E_a$  чистого етанолу.

За спеціально розробленою методикою досліджувалась також дифузія рідкого  $\text{CO}_2$  у вископористі кремнієорганічні гелі. Відзначимо, що вивчення такого явища стало можливим лише за допомогою методу пропускання повільних нейтронів. Концентраційна залежність величини коефіцієнта дифузії у цьому випадку описується співвідношенням:

$$D/D_0 = 1 - k\rho^{0,9} \quad (9)$$

з параметрами  $D_0 = 15,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ ,  $k = 3,39 \pm 0,01$ .

Рис. 3. Концентраційна залежність нормованого коефіцієнта само-дифузії  $D/D_0$  від  $\phi$ . (1), (2) - молекулярні теорії; (3), (4) - теорії вільного об'єму; (5) - теорія "ефективного середовища"; ■ - відповідає експериментальним даним по дифузії етанолу.



Таким чином, на основі теоретичних уявлень в рамках моделі "ефективного середовища" можна зробити висновок про різний характер обмеження мобільності рідин, дифундуючих у пористих гелях. Для молекул  $C_2H_5OH$  переважаючим є механізм розсіяння на перешкодах, а для  $CO_2$  - гідродинамічна самовиведення.

Дослідження мобільності молекул гель-насиченої рідини ( $C_2H_5OH$ ) у високопористих кремнійорганічних гелях проводились також методом квазіпружого розсіяння нейтронів. Аналізувався розширення квазіпружного піку  $\Delta E$ , викликане одночастковими і колективними рухами в рідинах, яке згідно моделі Булавина може бути представлено у вигляді:

$$\Delta E = 2\hbar D_{\text{колл}} \kappa^2 + \frac{2\hbar}{T_0} \left[ 1 - \frac{\exp(-2W)}{1 + D_{\text{одн}} \kappa^2 T_0} \right], \quad (10)$$

де  $\kappa$  - хвильовий вектор нейтрону. На основі аналізу (10) при великих і малих  $\kappa^2$  визначені повний  $D$  і колективний  $D_k$  коефіцієнти самодифузії етанолу в гелях різних концентрацій (рис. 4).

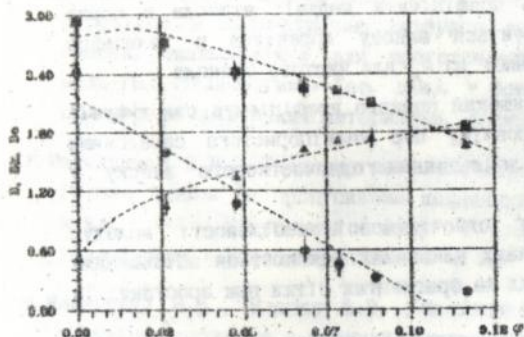


Рис. 4. Залежність повного коефіцієнта самодифузії молекул етанолу  $D$  (1) і вкладів у нього  $D_1$  (2) і  $D_2$  (3). Пунктиром зображені ідеальні розрахунки.

При цьому вперше виявлена аномальна поведінка одночасткового внеску в повний коефіцієнт самодифузії при рості концентрації кластерів гелю і загальному обмеженні мобільності дифундуючих молекул. Обсереджуваний ефект викликаний, на нашу думку, збільшенням доли розсіяння молекул розчинника на фрагментах сітки гелю при рості їх концентрації.

### В И С Н О В К И

1. На основі аналізу одержаних критичних індексів, які характеризують швидкість росту кластерів та їх гідродинамічний радіус при золь - гель переході, встановлено, що гелеутворення кремнієвих гелів на основі TEOS при низьких швидкостях поліконденсації відбувається за механізмом, близьким до перколяційного.
2. Показано, що використання різних видів синтезу, а також зміна відоносних швидкостей хімічних реакцій гідролізу та поліконденсації TEOSу веде до якісних змін структури кремнієвих гелів, що характеризується різними фрактальними розмірностями.
3. Встановлено, що дифузії молекул різних рідин в кремнієвих гелях адекватно описується на основі моделі "ефективного середовища". Обґрунтовано, що обмеження мобільності молекул  $C_2H_5OH$  здійснюється переважно по механізму розсіяння на перешкодах, а  $CO_2$  - по механізму гідродинамічної самовзємодії.

Температурна залежність коефіцієнта дифузії етанолу в порак  $\text{SiO}_2$ - геля підпорядковується закону Арреніуса в величиню енергії активації, близької до  $E_A$  для чистого етанолу.

4. Вперше виявлено, що зменшення повного коефіцієнта самодифузії рідини при зменшенні розміру пор квазіпористого середовища може супроводжуватись збільшенням одночасткового внеску у визначення коефіцієнта.

Систематизований ріст одночасткової мобільності молекул етанолу в кремнійорганічних алкогелях пояснюється збільшенням ефектів розсіяння молекул на фрагментах сітки при зростанні їх концентрації.

Основний зміст дисертаційної роботи викладено в публікаціях:

1. Bulavin L. A., Ivanitsky V. B., Klepko V. V., Melnichenko Yu. B. Mass Transfer and Liquids dynamics in Semidilute Polymer Systems. // Preprint Inst. Theoretical Physic. ITP-82-34E. Kiev, 1992 - 32p.
2. Мельниченко Ю. Б., Клепко В. В., Шилов В. В., Іваніцький В. Б., Булавин Л. А. Самодифузія осадителів в полімерном гелі // ВМС, 1991. сер. (А), Т. 33, № 4. С. 1849 - 1855.
3. Іванідій В. Б., Клепко В. В. Критическіє явленія и фазовіє равновесія в системі "СО<sub>2</sub> + вода + етанол". Данніє по пропусканню медленних нейтронів // Тез. докл. IV Всеросійск. конф. молод. дослід. Актуальніє вопросы теплофізики и физическоі гидрогазодинамики, Новосибирск, 1991. с. 14 - 17.
4. Мельниченко Ю. Б., Іванідій В. Б., Клепко В. В., Булавин Л. А. Исследования фазовых равновесий в системі "диоксиє углерода + вода + етанол" методом пропусканія медленних нейтронів. // Вестн. Киевск. универс. 1992. № 1. с. 80 - 84.
5. Булавин Л. А., Іванідій В. Б., Іваніцький П. Г., Клепко В. В., Мельниченко Ю. Б. Фазовіє діаграми и кінетика взаємодія компонентів реакційних смесей для приготування аерогелів из данних по пропусканню медленних нейтронів // Препринт Киевск. ін-та ядер. дослід. КИЯД - 31 - 34. Київ, 1991-12 с.

6. Иванидкий В.Б., Мельниченко Ю.Б., Клетко В.В., Булавин В.В. Структура и коллективная диффузия компонентов реакционных смесей, используемых для приготовления аэрогелей по золь-гель технологии // Тез. докл. V Всесоюзного совещания по полимерным оптическим материалам. Ленинград, 1991. с. 103.
7. Иванидкий В.Б. Транспортные свойства кремнийорганических гелей. Данные по пропусканию медленных нейтронов. // Тез. докл. VII Всесоюзной конф. "Современные проблемы теплофизики". Новосибирск, 1992. с.28.
8. Иванидкий В.Б., Клетко В.В., Мельниченко Ю.Б. Коллективная диффузия растворов в кремнийорганических гелях. Тез. докл. VII Гесп. конф. по высокомолек. соедиц. Рубежное, 1991. с. 13.
9. Мельниченко Ю.Б., Клетко В.В., Иванидкий В.Б., Булавин Л.А. Самодиффузия и динамика жидкости в системах полимер - растворитель: Теория и эксперимент // Препринт Киевск. ин-та теоретич. физ. ИФ - 01 - 70 Р. Киев, 1991. - 32 с.
10. Иванидкий В.Б., Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б. Динамика жидкостей в пористых кремниевых гелях. Данные по пропусканию медленных нейтронов // Тез. докл. IX Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ. Махачкала, 1992. с.255.
11. Mel'nichenko Yu.B., Klepko V.V., Ivanitsky V.B. Self-diffusion of free and bound water in hydrogels from biological macromolecules // Proc. of Int. school-seminar "Modern problems c. physical chemistry of macromolecules" // June 24-29, 1991. Pushchik, p. 135.
12. Мельниченко Ю.Б., Клетко В.В., Иванидкий В.Б. Самодиффузия свободной и связанной воды в гидрогелях биологических макромолекул // Тез. докл. XIII научн. конф. по химии и физикохимии полимеров и композиционных полимерных материалов. Киев, 1991. с. 3.

13. Булавин Л.А., Иванидский В.Б., Мельниченко Ю.Б., Клепко В.В. Влияние фазового состояния полимерной матрицы на подвижность молекул осадителя // Физика жидкого состояния // Вып. 20. 1992. с.130 - 136.
14. Булавин Л.А., Иванидский В.Б. Транспортные свойства растворителя в полимерных сетках кремнийорганических гелей // Тез. докл. IX Всесоюзной конференции по теплофизическим свойствам веществ. Махачкала, 1992. с.254.
15. Иванидский В.Б., Булавин Л.А., Мельниченко Ю.Б. Динамика жидкостей в пористых кремниевых гелях. Данные по пропусканию медленных нейтронов // Матер. Регионального семинара "Структурно-динамические процессы в неупорядоченных средах". Самарканд, 1992. с.148.



205 in. B. Устава  
Д. Н. УРСР

13. Сидоров А.А., Иванов И.И., Петров П.П. ...  
...  
1998, 1, 10 - 12

14. Сидоров А.А., Иванов И.И., Петров П.П. ...  
...  
1998, 1, 10 - 12

15. Сидоров А.А., Иванов И.И., Петров П.П. ...  
...  
1998, 1, 10 - 12

*[Handwritten signature]*

469337

AB 26.021

**AB 26.021**