

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ

УДК 548.75+539.23+578.742+548.0:535

DOI 10.26456/vtchem2020.1.16

### ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ИОННОЙ АГРЕГАЦИИ В ПУИ/СТ-СО-АК(K<sup>+</sup>) СМЕСЯХ МЕТОДОМ ДАЛЬНЕЙ ИК- СПЕКТРОСКОПИИ

**В.А. Рыжов**

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
Санкт-Петербург

Методом спектрального анализа в дальнем (70 - 420 см<sup>-1</sup>) ИК-диапазоне исследовано влияние введения ионных групп на формирование сетки физических связей в композитах на основе полиэфир уретана и сополимера стирола. Анализ спектров ПУИ / Ст-со-АК (K<sup>+</sup>) композитов показал, что при увеличении содержания Ст-со-АК (K<sup>+</sup>) в системе образуется новая сетка межмолекулярных (ион-молекулярных) связей. Появление интенсивной полосы поглощения при ~ 180 см<sup>-1</sup>, обусловленной колебаниями катионов K<sup>+</sup> в электростатической области анионов (СОО-) карбоксильных групп, её значительная полуширина и наличие максимумов при 145, 155, 177, 185, и 200 см<sup>-1</sup> свидетельствуют об образовании различных по организации форм катион-анионных ассоциатов в системе: от простых ионных пар до сложных мультиплетов и кластеров.

**Ключевые слова:** иономеры, кулоновские взаимодействия, ДИК-спектры

Ионсодержащие сополимеры - иономеры — одни из наиболее интересных объектов современной химии и физики высокомолекулярных соединений. Иономеры имеют более высокие модули упругости в стеклообразном состоянии и прочности при растяжении, чем соответствующие не ионизованные сополимеры, для них характерны повышенные ползучесть, тепло- и электропроводность. На основе подобных соединений уже созданы и продолжают разрабатываться новые поколения полимерных материалов и композитов для использования в технологии высокопрочных органических волокон, ионообменных смол и полиэлектролитов, при создании биологически активных соединений и т.д.

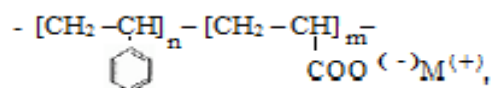
Несмотря на общий прогресс в области исследования ионсодержащих сополимеров, их строение и свойства до настоящего времени не подвергались систематическому анализу. Это тем более странно, если принять во внимание неослабевающий интерес ученых к

металлсодержащим полимерным системам в целом. Сравнительно недавно было установлено, что механические и реологические свойства этих материалов зависят от состояния агрегации ионов [1]. При этом большинство работ касалось сополимеров с концентрацией ионного сомономера не превышающей 10 – 15%.

Было установлено, что для таких составов низкая диэлектрическая постоянная основного компонента приводит к образованию ионных пар и через образование их мультиплетов, к образованию кластеров [2].

Возможность использования низкочастотных ИК-спектров для изучения кулоновских (электростатических) сил, действующих в иономерах и определяющих присутствие мультиплетов и кластеров показана в [3]. Тогда были идентифицированы интенсивные полосы поглощения в области ниже  $400\text{ см}^{-1}$ , связь которых с колебательным движением ионов легко прослеживалась благодаря зависимости положения максимума этих полос от массы катиона.

Чувствительность частоты колебаний пар катион-анион к взаимному расположению ионов позволяет изучать структуру ионных агрегатов в полимерных системах, содержащих небольшое количество солевых групп в цепи, когда использование других методик оказывается малоэффективным. Зависимость величины катион-анионного взаимодействия от степени кластеризации, гидратации и природы катиона и анионной части иономера показана в работах [4;5] по ДИК спектрам ионосодержащих сополимеров стирола с солями акриловой (ПСАК), метакриловой (ПСМК) и стирол-сульфоновой кислот (ПССК). Особенностью спектров ПСАК иономеров с химическим составом, который можно представить как



где М - катион металлов (Li, Na, K и Cs), а величина  $m/m+n$  представляет мольную фракцию карбоксильных групп, является присутствие широкой, хорошо выраженной и интенсивной полосы, которой нет в спектре неионизированного сополимера. Эта полоса центрирована на  $460\text{ см}^{-1}$  для  $\text{Li}^+$  иономера,  $\sim 250\text{ см}^{-1}$  для  $\text{Na}^+$  иономера,  $180\text{ см}^{-1}$  для  $\text{K}^+$  иономера и  $115\text{ см}^{-1}$  для  $\text{Cs}^+$  иономера.

Поскольку положение этих полос сильно зависит от массы катиона, они могут быть отнесены к движению катиона в анионном поле сополимера. Большая полуширина полос показывает, что существует несколько вариантов анионного окружения катиона, отличающихся силой кулоновских взаимодействий. В спектре ПСАК иономера, содержащего повышенную концентрацию натриевого

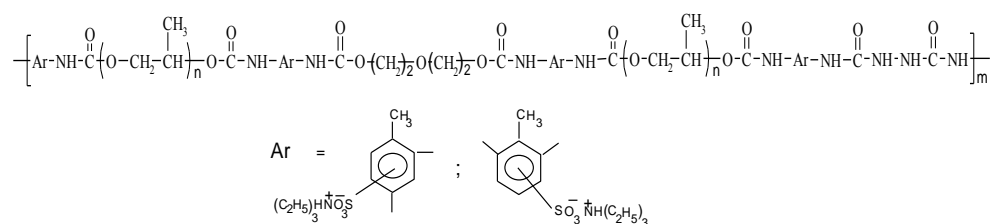
акрилата на низкочастотном крыле основной полосы движения  $\text{Na}^+$ , центрированной на  $250\text{cm}^{-1}$ , появляется дополнительное поглощение при  $155\text{cm}^{-1}$ . Полоса при  $-250\text{cm}^{-1}$  - поглощение, вызванное движением катиона, присутствует в спектре уже при низкой (<1%) концентрации  $\text{Na}^+$  ионов и может быть отнесена к колебанию агрегатов, включающих несколько ионов (мультиплет низкого порядка), тогда как полоса при  $-155\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, связана с колебаниями агрегатов, включающих много катион-анионных ячеек. Они могут соответствовать образованию высших мультиплетов или кластеров. Поскольку в таких ионных агрегатах взаимодействие в катион-анионной ячейке существенно экранируется окружением, частота колебания катиона понижена по сравнению с частотой колебания в простом мультиплете.

В настоящей работе были получены и исследованы новые полимерные композиции на основе сульфосодержащего полиэфируретана (ПУИ) и  $\text{K}^+$ -иономера сополимера стирола с акриловой кислотой (Ст-со-АК( $\text{K}^+$ )). Анализ спектров ПУИ / Ст-со-АК ( $\text{K}^+$ ) композитов показал, что при увеличении содержания Ст-со-АК ( $\text{K}^+$ ) в системе образуется новая сетка межмолекулярных (ион-молекулярных) связей. Появление интенсивной полосы поглощения при  $\sim 180\text{cm}^{-1}$ , обусловленной колебаниями катионов  $\text{K}^+$  в электростатической области анионов ( $\text{COO}^-$ ) карбоксильных групп, её значительная полуширина и наличие максимумов при 145, 155, 177, 185, и  $200\text{cm}^{-1}$  свидетельствуют об образовании различных по организации форм катион-анионных ассоциатов в системе: от простых ионных пар до сложных мультиплетов и кластеров.

### Экспериментальная часть

Синтез иономера линейного сульфосодержащего полиэфируретана, ПУИ, проводили в институте химии высокомолекулярных соединений НАН Украины [6].

Структурная формула полученного ПУИ имеет следующий вид:



Ст-со-АК( $\text{K}^+$ ) был получен частичной нейтрализацией сополимера Ст-со-АК раствором КОН. Статистический сополимер стирола с акриловой кислотой, Ст-со-АК (Ст/АК = 45/55 мол.%), был получен

методом радикальной сополимеризации Ст и АК в блоке. Пленочные материалы на основе ПУИ и Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) с содержанием Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) от 5 до 50 мас% были получены испарением растворителя при комнатной температуре с последующим высушиванием пленок до постоянного веса в вакууме.

Для исследования синтезированных полимеров, содержащих в своем составе ионогенные группы (-COO-K<sup>+</sup>), в частности для К<sup>+</sup>-содержащего иономера сополимера стирола с акриловой кислотой и смесей на его основе, был использован метод ИК-спектроскопии в дальней и средней ИК-области. В средней ИК-области спектры регистрировали с использованием спектрометра «Perkin Elmer 577» в области волновых чисел 4000 - 400 см<sup>-1</sup> (2,5 - 25 мкм), с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Криогенно измельченный порошок (~3 мг) образцов был запрессован с KBr (100-150 мг) в таблетки толщиной ~1,0 мм. В качестве «внутреннего стандарта» была выбрана полоса валентных колебаний групп C=C ( $\nu_{C=C}$ ) бензольного кольца при 1601 см<sup>-1</sup>, которая в исследуемых образцах не перекрывается с другими характеристическими полосами. Длинноволновые ИК (ДИК) спектры в области 70 - 420 см<sup>-1</sup> пленок сополимеров и иономеров толщиной 0.1 - 1.5 мм регистрировали на спектрометре «Hitachi FIS-21» при комнатной температуре с разрешением 1 - 2 см<sup>-1</sup>. Положение максимумов полос определяли с погрешностью 2 - 3 см<sup>-1</sup>. Погрешность измерения коэффициента поглощения  $k(\nu) = \ln(I_0/I)/(t-t_0)$ , где  $I_0$  и  $I$  пропускание образцов толщиной  $t$  и  $t_0 \approx 0.1t$ , соответственно, составляла 10-15 %.

### Обсуждение результатов

Анализ спектров в средней ИК-области индивидуального ПУИ показал наличие развитой сетки физических связей, установлено, что практически все NH-группы принимают участие в формировании водородных связей различной длины и силы. Об этом свидетельствует частотное положение полосы поглощения  $\nu_{NH_{acc}}$  (максимум при 3292 см<sup>-1</sup>) и ее форма. Сопоставление интегральных интенсивностей полос поглощения  $\nu_{C=O_{acc}}$  и  $\nu_{C=O_{своб}}$  позволяет предположить, что в исследуемом образце Ст-со-АК около 80 % групп C=O участвуют в образовании ассоциатов димерного типа, приблизительно 9 % групп C=O образуют более сложные ассоциаты (типа тримеров, тетрамеров и пр.), и около 12 % групп C=O остаются неассоциированы водородной связью. После нейтрализации (с помощью KOH) ~60 % карбоксильных групп акриловой составляющей Ст-со-АК и получении Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) в образце происходит существенная перестройка сетки водородных связей, которая формируется между карбонильными и гидроксильными

группами оставшихся COOH-групп. О том, что в Ст-со-АК(K<sup>+</sup>) присутствует также сетка ион-ионных связей свидетельствует появление новых полос поглощения с максимумами при 1550 и 1568, где проявляются валентные колебания карбоксилатной группы RCOO<sup>-</sup>. При введении в ПУИ-матрицу Ст-со-АК-компонента и, особенно, Ст-со-АК(K<sup>+</sup>), происходит перестройка водородных связей, при этом эффективная густота сетки физических связей повышается. Последнее подтверждается построением и анализом разностных спектров, в которых наблюдается большее число новых полос поглощения, в том числе при 1727 см<sup>-1</sup> и при 1685 см<sup>-1</sup>. Последняя характеризует ион-молекулярные связи части карбонил-уретановых групп ПУИ с катионами K<sup>+</sup> из Ст-со-АК(K<sup>+</sup>) [7, 8].<sup>+</sup> Этот вывод подтверждается ниже данными ДИК-спектроскопии. Методом ИК-спектроскопии в дальней области были изучены особенности ионной агрегации в Ст-со-АК(K<sup>+</sup>)-компоненте смесей состава ПУИ/Ст-со-АК(K<sup>+</sup>). На рис. 1 представлены спектры индивидуальных Ст-со-АК, Ст-со-АК(K<sup>+</sup>) и ПУИ, а также смесей ПУИ/Ст-со-АК(K<sup>+</sup>) с различным соотношением компонентов.

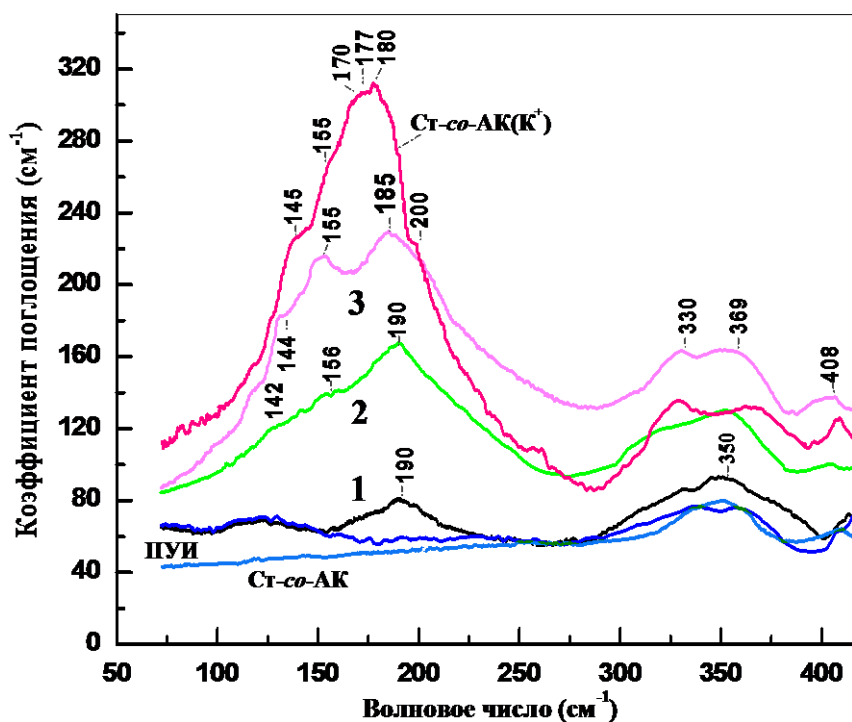


Рис. 1. ИК-спектры в области 70 – 420 см<sup>-1</sup> исходного ПУИ, Ст-со-АК и Ст-со-АК(K<sup>+</sup>), а также ПУИ/Ст-со-АК(K<sup>+</sup>) смесей с разным содержанием Ст-со-АК(K<sup>+</sup>) (мас.%): (1) 10; (2) 30 и (3) 50

Отличительной особенностью спектра Ст-со-АК(K<sup>+</sup>) является присутствие в области ниже 300 см<sup>-1</sup> широкой и четко выраженной полосы поглощения с максимумом около  $\nu \sim 180$  см<sup>-1</sup>, которой нет в спектрах Ст-со-АК и ПУИ. В работах [8, 9] было обнаружено, что для K<sup>+</sup>-содержащих сополимеров стирола с акриловой кислотой присутствие в этой области ИК-спектра указанной полосы поглощения обусловлено колебаниями катионов K<sup>+</sup> в анионном окружении карбоксилатных (RCOO<sup>-</sup>) групп. Значительная полуширина данной полосы объясняется наложением целого ряда перекрывающихся полос поглощения, появление которых отражает присутствие различных видов катион-анионных ассоциатов, от простых форм типа ионных агрегатов низкого порядка, до сложных форм ассоциатов типа мультиплетов и кластеров. Так, о колебании катионов K<sup>+</sup> в ионных агрегатах низкого порядка свидетельствует наличие полосы поглощения с максимумом при  $\nu \sim 200$  см<sup>-1</sup>, а о колебании катионов K<sup>+</sup> в катион-анионных ассоциатах (мультиплетах), состоящих из нескольких ионных пар, свидетельствуют полосы с максимумами при  $\nu \sim 177$  и  $\nu \sim 170$  см<sup>-1</sup>. Известно [8-10], что чем больше сдвиг полосы поглощения в сторону более низких частот, тем больше размеры ионных агрегатов, в которых совершают свои колебательные движения катионы K<sup>+</sup>. Поэтому присутствие в спектре полос поглощения при  $\nu \sim 155$  и  $\nu \sim 145$  см<sup>-1</sup> авторы работ [6-8] объясняют колебаниями катионов K<sup>+</sup> в кластерах, сформированных ассоциацией большого числа мультиплетов.

В работе [8] обсуждаются модели наиболее вероятного расположения катиона K<sup>+</sup> и карбоксилатных групп, в которых предполагается существование различных вибрационных ассоциатов. Так в модели 1 предполагается безгранично большое окружение катиона атомами кислорода карбоксилатных групп, в модели 2 ион металла ассоциирован только с одной карбоксилатной группой, в модели 3 – с двумя, а модель 4 предполагает октаэдрическое окружение катиона K<sup>+</sup> кислородом групп RCOO<sup>-</sup> [8]. Для описания сил, действующих между катионом и анионом, было использовано модифицированное уравнение Риттнера [10]:

$$U = U_{\text{кулон}} + U_{\text{индуц}} + U_{\text{Ван-дер-Ваальс}} + U_{\text{отталк}} \quad (1)$$

Если противодействующие силы между катионом и анионом преимущественно кулоновские, то уравнение (1) предложено записать в виде:

$$U = U_{\text{кулонов}} + U_{\text{отталк}} = q_C q_A e^2 / r_{CA} + A \exp(-r_{CA}/\rho) \quad (2)$$

где  $q_C$  – заряд катиона,  $q_A$  – эффективный заряд аниона,  $e$  – электростатический заряд,  $r_{CA}$  – расстояние катион-кислород,  $\rho$  – константа, равная 0.33 Å.

Используя соотношения  $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{rc} = 0$ ,  $\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{rc} = f$ , и  $v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}$ ,

где  $f$  – константа силы (сила взаимодействия между противоионами в молекуле);  $rc$  – равновесное расстояние между атомами,  $\mu$  – приведенная масса, получаем следующее уравнение для определения частоты  $\nu$ , при которой должны происходить колебания катионов  $K^+$ :

$$\nu = (q_A e^2 / 2\pi C)^{0.5} * [q_C(r-2\rho)/r^3 \rho \mu]^{0.5} \quad (3)$$

Поскольку для образцов, в которых присутствуют противоионы, первая часть уравнения 3 является величиной постоянной, то получаем следующее выражение для определения  $\nu$ :

$$\nu = const \left( \frac{q_C(r-2\rho)}{r^3 \rho \mu} \right)^{0.5} \quad (4)$$

Проведенные нами расчеты показали, что колебания катионов  $K^+$  должны проявляться при  $\nu = 180 \pm 5$  см<sup>-1</sup>. Иными словами, наблюдаемая в образце Ст-со-АК( $K^+$ ) интенсивная полоса поглощения с максимумом  $\nu \sim 177$  см<sup>-1</sup> (рис. 1) отвечает колебаниям катионов  $K^+$  в окружении анионов  $COO^-$ .

С помощью уравнения Ритгнера, для каждой из перечисленных выше моделей были найдены значения эффективной константы силы взаимодействия  $f$  (между катионом и анионом) и приведенной массы  $\mu$ . Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Параметры, описывающие колебания катиона  $K^+$  в Ст-со-АК( $K^+$ ), рассчитанные для различных вибрационных моделей

Вибрационная модель колебаний катиона $K^+$	Приведенная масса, $\mu$ , $10^{-23}$ г	Силовая константа, $f$ , $10^2$ Нм <sup>-1</sup>
Модель 1	6,49	0,75
Модель 2	1,88	0,22
Модель 3	2,92	0,33
Модель 4	1,46	0,17

Из данных, представленных в табл. 1 следует, что наиболее сильное взаимодействие между катионом и анионом будет наблюдаться в модели 1, где предполагается безгранично большое окружение катиона атомами кислорода карбоксилатных групп, а наиболее слабое – в модели 4, где предполагается октаэдрическое окружение катиона  $K^+$  кислородом групп  $RCOO^-$ . Как видно из рис. 1 на спектре Ст-со-АК в

области  $\nu \sim 350 \text{ см}^{-1}$  наблюдается широкая полоса поглощения, которую обычно относят к колебаниям замещенных бензольных колец [10] в соответствующих макромолекулах различных полимеров. Видно, что в спектре Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) данная полоса расщепляется на две полосы с максимумами при  $\nu \sim 330 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu \sim 365 \text{ см}^{-1}$ . Rufino с соавторами в работе [10] показали, что низкочастотный сдвиг полосы поглощения, где проявляются колебания замещенных бензольных колец, свидетельствует об участии электронного облака части бензольных колец в ион-молекулярных взаимодействиях с присутствующими в образце катионами.

Для смесей состава ПУИ/Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) в области, где проявляются колебания катионов К<sup>+</sup> в окружении анионов СОО<sup>-</sup>, наблюдается широкая комплексная полоса поглощения, форма и интенсивность которой существенно изменяется с ростом в композиции доли Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) (рис. 1). Как отмечалось выше, колебания катионов К<sup>+</sup> в ионных агрегатах низкого порядка проявляются на спектрах в области около  $\nu \sim 200 \text{ см}^{-1}$ , а в мультиплетах, состоящих из нескольких ионных пар – в области около  $\nu \sim 170\text{-}190 \text{ см}^{-1}$ . О присутствии в образцах кластеров, сформированных ассоциацией большого числа мультиплетов, свидетельствует повышение интенсивности и появление максимумов в области  $\nu < 155 \text{ см}^{-1}$  [9].

Используя метод гауссовского распределения кривых мы рассчитали содержание ионных агрегатов (кластеров и мультиплетов) и ионных агрегатов низкого порядка в исследуемых образцах в зависимости от их состава, полученные данные представлены в табл. 2. На основании полученных данных можно заключить, что в образце состава ПУИ/Ст-со-АК(К<sup>+</sup> = 90/10 катионы К<sup>+</sup> участвуют в формировании только агрегатов низкого порядка и мультиплетов. В образцах с большим содержанием Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) (> 30%) катионы К<sup>+</sup> принимают участие в формировании как ионных агрегатов низкого порядка и мультиплетов, так и ионных кластеров, содержание которых повышается с ростом доли Ст-со-АК(К<sup>+</sup>).



Таблица 2.

Относительное содержание ионных агрегатов (кластеров и мультиплетов) и ассоциатов (ионные агрегаты низкого порядка) в ПУИ/Ст-со-АК( $K^+$ ) смесях с различным содержанием Ст-со-АК( $K^+$ )

Состав образца, мас.% ПУИ/Ст- со-АК( $K^+$ )	Концентрация групп $COO^-K^+$ , мол.%	Кластеры		Мультиплеты		Ионные агрегаты низкого порядка	
		$\nu$ , $cm^{-1}$	мол. %	$\nu$ , $cm^{-1}$	мол. %	$\nu$ , $cm^{-1}$	мол. %
90 / 10	9,5	-	0	190	1,1	199	8,4
70 / 30	20,8	156	8,9	190	4,7	204	7,2
50 / 50	27,3	153	15,7	185	4,6	201	7,0
0 / 100	35,7	155	24,7	177	7,7	199	3,3

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что при формировании микрофазовой структуры смесей с небольшим содержанием (до  $\sim 20$  мас.%) Ст-со-АК( $K^+$ ) преимущественно образуются ионные агрегаты низкого порядка, при этом их содержание выше, чем это можно было бы предположить исходя из аддитивного вклада компонентов. В смесях, содержащих  $> 30$  мас.% Ст-со-АК( $K^+$ ) преобладает образование ионных кластеров, а доля мультиплетов и ионных агрегатов низкого порядка снижается, особенно при содержании 50 мас.% Ст-со-АК( $K^+$ ). Интересно отметить, что в смесях указанных составов содержание ионных агрегатов низкого порядка и ассоциатов выше, чем должно было бы быть исходя из правила аддитивного вклада компонентов. Можно предположить, что во всех исследованных образцах имеет место формирование как intra- так и inter-молекулярных (между компонентами) ионных связей различного типа.

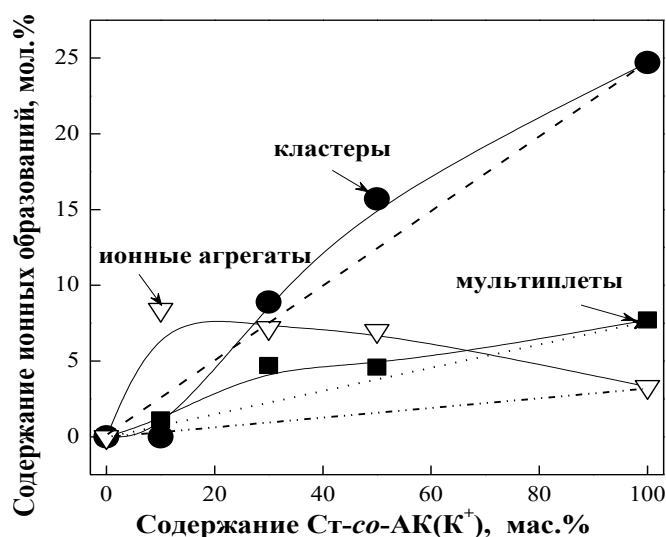


Рис. 2. Содержание ионных агрегатов и ассоциатов в ПУИ/Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) смесях.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии в дальней области убедительно свидетельствуют о присутствии сетки ионных связей, а также надмолекулярных ионных агрегатов (кластеров и мультиплетов) в Ст-со-АК(К<sup>+</sup>)-компоненте ПУИ/Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) композиций. Установлено, что при формировании микрофазовой структуры смесей с небольшим содержанием Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) происходит разрушение ионных агрегатов (кластеров и мультиплетов) и интенсивное образование ионных агрегатов низкого порядка. С повышением доли Ст-со-АК(К<sup>+</sup>) в системе начинает преобладать формирование ионных кластеров. Последнее может свидетельствовать об усилении микрофазового разделения компонентов в исследуемых смесях. Мы полагаем, что во всех исследованных образцах имеет место формирование как intra- так и inter-молекулярных (между компонентами) ионных связей различного типа.

#### Список литературы

1. Pineri M., Eisenberg A. Structure and Properties of Ionomers. Reidel; Dordrecht, 1987.
2. Moore R.B., Bittencourt D., Gauthier M., Williams C.E., Eisenberg A. // Macromolecules. 1991. V. 24, P. 1376.
3. Popov S. // Am. Chem. Soc. 1969. V. 91, P. 20.
4. Suchocka-Galas K. // Eur. Polym. J. 1997. V. 34, № 1. P. 127.
5. Mattera J., Risen J. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1985. V. 22. P. 67.
6. Slisenko O., Lebedev E., Pissis P., Spanoudaki A., Kontou E., Grigoryeva O. // J Therm Anal Calorim. 2006. V. 84, № 1. P. 15.

7. Лирова С.И., Смолянский А.Л., Тагер А.А. // Высокомолекул. соед. Сер. А. 1975. Т. 17, № 4. Р. 731.
8. Suchocka-Galas K. // Eur. Polym. J. 1995. V. 31, № 3. P. 209.
9. Suchocka-Galas K. // Eur. Polym. J. 1994. V. 30, № 7. P. 821.
10. Rufino E.S., Monteiro E.E.C. // Polymer. 2003. V. 44, № 23. P. 7189.

*Об авторах:*

РЫЖОВ Валерий Александрович – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, Физико-технический институт, e-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

**FAR-INFRARED STUDIES OF THE STATE OF  
IONIC AGGREGATION IN MIXTURES OF  
POLYETHERURETHANE AND  
K<sup>+</sup> IONOMER STYRENE COPOLYMER WITH ACRYLIC ACID**

**V.A. Ryzhov**

Ioffe Physicotechnical Institute, RAS, St. Petersburg  
The effect of the introduction of ionic groups on the formation of a network of physical bonds in composites based on polyether urethane (PEUI) and styrene copolymer (S-co-AA (K<sup>+</sup>)) was studied by the method of spectral analysis in the far (70–420 cm<sup>-1</sup>) IR range. An analysis of the spectra of PEUI / S-co-AA (K<sup>+</sup>) composites showed that with an increase in the content of S-co-AA (K<sup>+</sup>), a new network of intermolecular (ion-molecular) bonds forms in the system. The appearance of an intense absorption band at ~ 180 cm<sup>-1</sup>, due to vibrations of K<sup>+</sup> cations in the electrostatic region of anions (COO<sup>-</sup>) carboxyl groups, its significant half width and the presence of maxima at 145, 155, 177, 185, and 200 cm<sup>-1</sup> indicate the formation of various on the organization of forms of cation-anion associates in the system: from simple ion pairs to complex multiplets and clusters.

**Keywords:** *ionomers, Coulomb interactions, cation-anion associates, FIR spectra*