

nature of polymer network is an adhesion promoter in polyurethane systems filled with titanium dioxide.

1. *Липатов Ю.С.* Межфазные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1980.
2. *Липатов Ю.С.* Физическая химия наполненных полимеров. -Киев: Наук. думка, 1977.
3. *Беленький Е.Ф., Рискин И.В.* Химия и технология полимеров. -Л.: Химия, 1974.
4. *Овчинников П.Ф., Круглицкий Н.Н., Михайлов Н.В.* Реология тиксотропных систем. -Киев: Наук. думка, 1972.
5. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Высокомолекуляр.

- соединения. Сер. Б. -1986. -**28**, № 12. -С. 894—897.
6. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Лакокрасочные материалы и их применение. -1990. -№ 5. -С. 41—45.
 7. *Омельченко С.И., Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Вісн. АН УРСР. -1986. -№ 10. -С. 22—30.
 8. *Липатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. -Киев: Наук. думка, 1974.
 9. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. -1996. -**38**, № 7. -С. 1258—1260.
 10. *Головко Л.И., Румянцев Л.Ю., Шилов В.В. и др.* // Там же. Сер. А. -1988. -**30**, № 12. -С. 2572—2577.

Інститут хімії високомолекулярних сполук
НАН України, Київ

Надійшла 05.11.2001,
вдруге — 05.07.2004

УДК 541.64:546.463

Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.І. Висоцька, Ж.-М. Гене, В.Г. Сиромятніков

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ДОБАВОК ДИМЕТИЛФОРМАМІДУ НА СТАН ІНТЕРМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛІКОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ ТА ПОЛІАКРИЛАМІДУ

Методами віскозиметрії та пружного розсіювання світла вивчено вплив температури та добавок ДМФА на стан інтерполімерного комплексу на основі полівінілового спирту та поліакриламід у розчині. Показано, що, найбільш імовірно, після руйнування Н-зв'язків, які стабілізують полікомплекс, у вузькому температурному інтервалі відбувається перехід системи від стану інтраПК до суміші індивідуальних полімерних компонентів у розчині.

В останні роки вивчення процесів комплексоутворення між макромолекулами стає дуже актуальним. По-перше, дослідження полімер-полімерних комплексів (інтерПК) на основі синтетичних полімерів допомагає зрозуміти структуру і функціональні особливості біологічних систем, оскільки процеси комплексоутворення в природних сполуках є досить складними [1, 2]. По-друге, вивчення процесів комплексоутворення — це шлях до створення нових функціональних матеріалів [3]. При комплексоутворенні зменшується рухливість полімерних ланцюгів, що може приводити до утворення супрамолекулярних структур, які забезпечують унікальні властивості полімерних систем, що значно відрізняються за властивостями від індивідуальних компонентів [1, 4].

Особливу увагу привертають інтерПК, утворені Н-зв'язками між макромолекулами елементарної структури. Як показали поперед-

ні дослідження [5], змішування водних розчинів полівінілового спирту (ПВС) та поліакриламід (ПАА) приводить до спонтанного утворення інтерПК компактної структури. Система кооперативних водневих зв'язків між макромолекулами ПВС та ПАА стабілізує структуру даного полікомплексу. Відомо [6], що підвищення температури, а також добавки ДМФА можуть руйнувати Н-зв'язки, отже, як наслідок, приводити до змін в подібних системах. Оскільки полікомплекси на основі ПВС та ПАА є високо-ефективними флокулянтами [7], а інтерПК на основі ПВС застосовуються в медицині [8], тобто використовуються в певних температурних інтервалах, вивчення стану інтерПК ПВС—ПАА під дією факторів, здатних руйнувати Н-зв'язки, представляє не лише науковий, але і практичний інтерес. Метою даної роботи було вивчення впливу температури та ДМФА на поведінку інтерПК ПВС—ПАА у водному розчині.

© Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.І. Висоцька, Ж.-М. Гене, В.Г. Сиромятніков, 2005

Для приготування інтерПК використовували ПВС (Aldrich) с $M_{w\text{ПВС}}=8.9\text{--}9.8\cdot 10^4$ (вміст ацетатних груп 1 %) та ПАА $M_w=2.7\cdot 10^6$, $M_w/M_n=1.85$ (ступінь гідролізу акриламідних ланок $\sim 1\%$). Зразок ПАА синтезували за методикою [9] з використанням солі Се (IV) як ініціатора. Молекулярну масу та ступінь полідисперсності ПАА визначали методом гель-проникаючої хроматографії. ІнтерПК ПВС—ПАА готували змішуванням розчинів ПВС та ПАА однакових концентрацій ($\phi_{\text{хар}}=4\%$ мас. ПВС/1 % мас. ПАА).

Віскозиметричні дослідження проводили для розбавлених розчинів при $T=293\text{--}328 \pm 0.1$ К у капілярному віскозиметрі типу Оствальда ($\tau_0=82$ с при $T=298$ К). Для обробки результатів використовували рівняння [10]:

$$\frac{\eta_{\text{прив}}}{C} = [\eta] + k_H[\eta]^2 C.$$

Коефіцієнт надлишкового розсіювання вертикально-поляризованого світла у водних розчинах вимірювали на приладі фірми SEMATECH (Франція) з He–Ne лазером ($\lambda=632.8$ нм) в області кутів розсіювання $30\text{--}150^\circ$. Як еталон використовували бензол. Усі розчини та розчинник фільтрували через фільтри Millipore 0.45 мк безпосередньо у вимірювальну кювету. Обробку результатів проводили за методом Зімма [11], використовуючи рівняння:

$$\frac{KC}{R(q)} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{q^2}{3} \right] + 2A_2 C.$$

Інкремент показника заломлення $\frac{dn}{dc}$ розчинів для розрахунку оптичної сталої K визначали інтерферометричним методом [12].

На рис. 1 представлена температурна залежність характеристичної в'язкості $[\eta]$ водних розчинів індивідуальних ПВС, ПАА та інтерПК ПВС—ПАА. Для ПВС характеристична в'язкість практично не залежить від температури. Однак незначне зростання $[\eta]$, з наступним її зниженням (крива 1) в температурному інтервалі $293 \leq T \leq 308$ К може бути обумовлене руйнуванням Н-зв'язків в макромолекулах ПВС, що приводить до компактизації внутрішньомолекулярної структури ПВС. Наявність більш вираженого аналогічного ефекту для ПАА (рис. 1, крива 2) в температурному

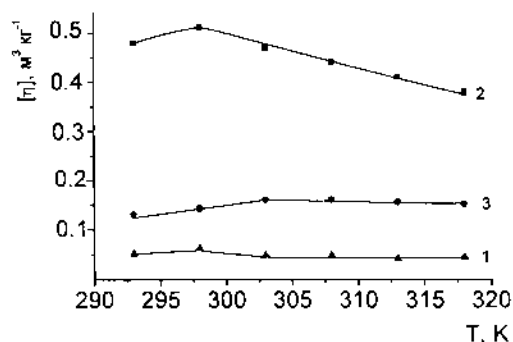


Рис.1. Температурна залежність характеристичної в'язкості для ПВС (1), ПАА (2) та інтерПК ПВС—ПАА (3).

інтервалі $293 \leq T \leq 298$ К можна пояснити вищим ступенем полімеризації ПАА, що, в свою чергу, приводить до більшої кількості внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, здатних руйнуватися в певній області температур. Поступове зменшення $[\eta]$ при подальшому підвищенні температури пов'язано з погіршенням термодинамічної якості води як розчинника.

Для інтерПК ПВС—ПАА спостерігається незначне підвищення $[\eta]$ в області $293 \leq T \leq 303$ К, далі значення $[\eta]$ практично не змінюється (крива 3). Обговорення цих результатів буде проведено з урахуванням результатів пружного розсіювання світла, які добре узгоджуються з віскозиметричними даними.

Залежності інтенсивності розсіяного світла для водного розчину ПВС—ПАА при різних температурах представлені на рис. 2. Як видно, при 298 К крива розсіювання світла має досить складну форму. При збільшенні температури до 303 К відбувається різка реорганізація системи, однак

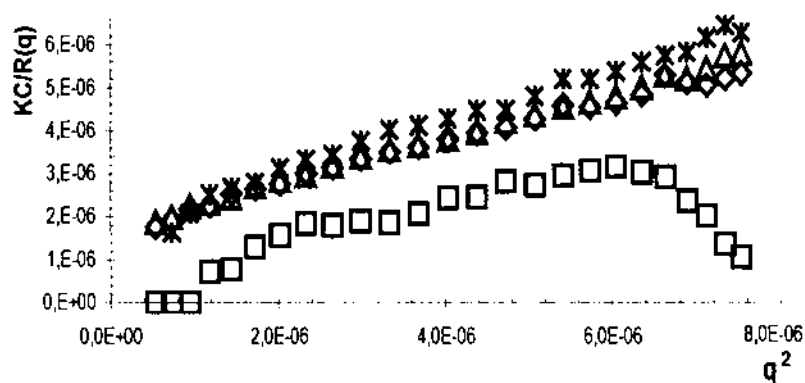


Рис.2. Інтенсивність розсіяного світла для інтерПК ПВС—ПАА у воді при різних температурах: $T = 297$ (□), 303 (○), 308 (△), 313 К (×). $C = 0.4$ кг·м⁻³.

подальше підвищення температури супроводжується лише незначною зміною форми та розміру частинок. Лише при 318 К спостерігається початок процесу асоціації і поява асиметричних структур. На наш погляд, представлені дані підтверджують, що при 298 К відбувається комплексоутворення між ПВС та ПАА (M_w частинок при 298 К вища за M_w частинок, які розсіюють світло при інших температурах, що досліджувались). Можна стверджувати (рис. 2), що при 298 К частинки інтерПК мають асиметричну форму. На нашу думку, різка реорганізація даної системи при зростанні температури від 298 до 303 К викликана руйнуванням водневих зв'язків між ПВС та ПАА, тобто відбувається перехід системи із стану інtermолекулярного полікомплексу до суміші індивідуальних макромолекул полімерів у розчині.

Однак дані рис. 2 можна інтерпретувати також наступним чином: припустити утворення при 298 К асоціатів частинок інтерПК, які також можуть руйнуватися з підвищенням температури. Але, враховуючи досить низьку концентрацію полікомплексу, ймовірність асоціації є досить низькою.

Як зазначалося вище, добавки ДМФА також можуть приводити до руйнування Н-зв'язків у подібних системах. На рис. 3 представлені залежності приведеної в'язкості інтерПК ПВС—ПАА при різному вмісті ДМФА у розчині. Як видно, із збільшенням кількості ДМФА приведена в'язкість зростає, що може бути спричинене поступовим руйнуванням полікомплексу компактної структури. За даними світлорозсіювання (рис. 4) добавка 10 % ДМФА до розчину інтерПК спричинює руйнування полікомплексу

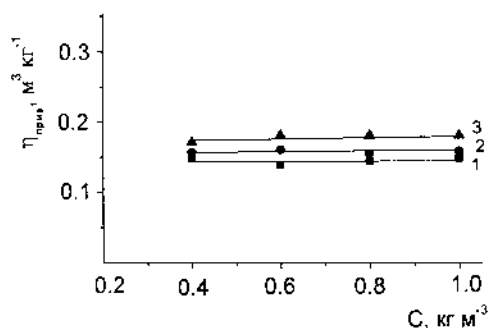


Рис. 3. Концентраційна залежність приведеної в'язкості інтерПК ПВС—ПАА у воді (1), у воді + 2 % ДМФА (2); у воді + 10 % ДМФА (3).

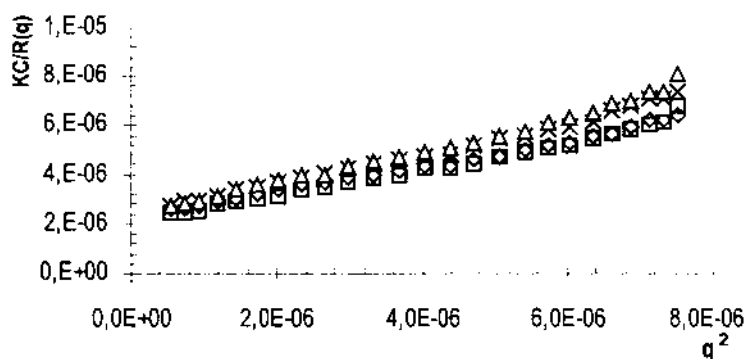


Рис. 4. Інтенсивність розсіяного світла для інтерПК ПВС—ПАА у воді + 10 % ДМФА при різних температурах: $T=297$ (), 303 (), 308 (Δ), 313 К (x). $C=0.4$ кг·м⁻³.

вже при 298 К, так як ми не спостерігаємо кардинальних змін в системі, таких, як на рис. 2, у всій вивченій температурній області.

Отже, в даній роботі вивчено вплив факторів, здатних руйнувати водневі зв'язки на стан інтерПК ПВС—ПАА у водному розчині. Показано, що підвищення температури, а також добавки ДМФА значно змінюють стан системи. Найбільш імовірно, що після руйнування Н-зв'язків, які стабілізують полікомплекс, відбувається перехід системи від стану інтерПК до суміші індивідуальних полімерних компонентів у розчині. Однак для однозначних висновків щодо руйнування полікомплексу, а не асоціатів частинок полікомплексу потрібні подальші дослідження.

РЕЗЮМЕ. Методами вискозиметрії и упругого рассеяния света изучено влияние температуры и добавок ДМФА на состояние интерполимерного комплекса на основе поливинилового спирта и полиакриламида в растворе. Показано, что, наиболее вероятно, после разрушения Н-связей, стабилизирующих поликомплекс, в узком температурном интервале происходит переход системы из состояния интерПК к смеси индивидуальных полимерных компонентов в растворе.

SUMMARY. The influence of temperature and additives of DMF on the state of interpolymer complexes based on poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide in solution has been investigated by viscometry and light scattering methods. It was shown that most probably the destruction of H-bonds stabilizing of intraPC caused the system transition from intraPC state to molecularly dispersed PAA and PVA chains in solution within narrow temperature range.

1. Wang Qi, He Lingyun // Polymer. -1997. -38, № 15. -P. 3931—3935.

2. Мун Г.А., Нуркеева З.С., Хуторянский В.В., Мангазбаева Р.А. // Высокомолекуляр. соединения. А. -2001. -**43**, № 3. -С. 552—556.
3. Doseva V., Shenkov S., Baranovsky Yu. // Polymer. -1997. -**37**, № 6. -P. 1339—1344.
4. Sotiropoulou M., Bokias G., Staikos G. // Macromolecules. -2003. -**36**. -P. 1349—1354.
5. Momot L.N., Zheltonozhskaya T.B., Permyakova N.M. et al. // Abstr. "Frontiers of polymer colloids". The 7th meeting of UK polymer colloids forum. -University of Surrey, England, 2001.
6. Nurkееva Z.S., Mun G.A., Khutoryanskiy V.V., Sergaziyev A.D. // Eur. Pol. J. -2002. -**38**. -P. 313—316.
7. Kutsevol N.V., Zheltonozhskaya T.B., Momot L.N. et al. // Chemia i inzynieria ekologiczna. -2001. -**8**, № 7. -P. 679—687.
8. Бектуров Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. -Алма-Ата: Наука, 1981.
9. Staszewska D. // Macromol. Chem. -1975. -№ 9. -P. 2481—2489.
10. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). -М.: Химия, 1981.
11. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. -М.: Химия, 1990.
12. Рафигов С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. -М.: Наука, 1978.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 04.03.2004