

перспективним шляхом конструювання полімерних мембран з регульованою пористістю. За допомогою методів ДМТА та рентгеноструктурного аналізу встановлено, що фазоворозділені системи з більшим рівнем мікрофазового розділення вихідних компонентів і розвинутою міжфазовою областю забезпечують більшу продуктивність отриманих на їхній основі ПМ.

**РЕЗЮМЕ.** С допомогою методів динамічного механічного термічного аналізу та рентгеноструктурного аналізу дослідовані вязкоупругі свойства та мікрофазова структура сформованих на основі полу-ВПС водопроницаемых полімерних мембран. Проведені якісний та кількісний аналізи мікрофазової структури. Установлена взаємозв'язок між рівнем гетерогенності отриманих полімерних мембран та їхньої проникності.

**SUMMARY.** By using methods of the dynamic mechanical thermal analysis and X-ray structure analysis the viscoelastic properties and microphase structure of water-permeable polymeric membranes based on semi-IPNs were investigated. Both qualitative and quantitative analyses of microphase structure of semi-IPNs were carried out. The interrelation between a level of heterogeneity of the obtained polymeric membranes and their permeability was established.

1. Кестинг Р. Синтетические полимерные мембраны. -М.: Химия, 1991.
2. Лунатов Ю.С., Сергеева Л.М. Взаимопроникающие полимерные сетки. -Киев: Наук. думка, 1979.
3. Sperling L.H. Interpenetrating polymer networks and related materials. -New York: Plenum, 1981.
4. Сергеева Л.М., Лунатов Ю.С. // Физико-химия многокомпонентных полимерных систем. -Киев:

- Наук. думка, 1986. -Т 2. -С. 137—223.
5. Lipatov Yu.S. Phase-separated interpenetrating polymer networks. -Dnepropetrovsk: USChTU, 2001.
  6. Kim S.S., Lee Y.M., Cho Ch.S. // Polymer. -1995. -**36**, №. 23. -P. 4497—4501.
  7. Liu C.J., Hsieh K.H., Ho K.S., Hsien T.T. // J. Biomed. Materials Research. -1997. -**34**. -P. 261—268.
  8. Da Silva E., Lebrun L., Metayer M. // Polymer -2002. -**43**. -P. 5311—5320.
  9. Zorin I., Ovcharenko N., Batuto Y., Bilibin A. // e-Polymers. -2003. № 15. -P. 1—8.
  10. Mathewa A.P., Packirisamy S., Ranimol S., Sabu T. // J. Membrane Science. -2002. -**201**. -P. 213—227.
  11. M'Bareck C.O., Metayer M., Nguyen Q.T. et al. // Ibid. -2003. -**221**. -P. 53—68.
  12. Srinivasan K. // J. Appl. Polym. Sci. -1998. -**70**. -P. 19—22.
  13. Сергеева Т.А., Пилецкий С.А., Пилецкая Е.В. и др. // Доп. НАН України. -2003. -№ 6. -С. 170—175.
  14. Росовицкий В.Ф., Шифрин В.В. // Физические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1981. -С. 85—93.
  15. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. -1966. -**21**, № 1. -P. 24—34.
  16. Лунатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. Рентгенографические методы исследования полимеров. -Киев: Наук. думка, 1982.
  17. Schmidt P.W., Hight R.J. // Appl. Cryst. -1960. -**13**. -P. 480—483.
  18. Штомпель В.И., Рябов С.В., Маслюк А.Ф. и др. // Высокомолекуляр. соед. Сер. А. -2000. -**42**, № 7. -С. 1221—1227.
  19. Стэттон В. // Новейшие методы исследования полимеров / Под. ред. Б. Ки. -М.: Мир, 1966. -С. 188—226.
  20. Porod G. // Small-angle x-ray scattering / Ed. by O. Glatter, O. Kratky. -London: Acad. Press, 1982. -P. 17—51.
  21. Ruland W. // J. Appl. Cryst. -1971. -**4**, № 1. -P. 70—73.
  22. Perret R., Ruland W. // Kolloid Z. -Z. Polymere. -1971. -**247**. -S. 835—843.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ  
Інститут молекулярної біології і генетики НАН України, Київ

Надійшла 04.01.2005

УДК 54-126:544.133

**О.І. Гришук, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко**

## **СТРУКТУРА ЕПОКСИАКРИЛАТ-УРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ, МОДИФІКОВАНИХ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИМИ ГІПЕРРОЗГАЛУЖЕНИМИ ПОЛІТЕРАМИ І ПОЛІЕСТЕРАМИ**

Досліджено структуру епоксиакрилат-уретанових композицій, модифікованих гіперрозгалуженими поліетерами і поліестерами з кінцевими гідроксильними, епоксидними і алільними групами. В залежності від типу реакційноздатних груп дані сполуки здатні вбудовуватися при отвердженні системи роздільно в карбо-

© О.І. Гришук, О.В. Шевчук, В.В. Шевченко, 2006

гетероланцюгові, або одночасно в обидві складові з утворенням мікрогетерогенної структури композиту. Специфічність впливу кожного з модифікаторів на структуру отвердженого композиту проявляється лише при збільшенні його вмісту в композиції.

Гібридні композити на основі епоксикарилатних (ЕА) смол, а також продуктів їх модифікації ізоціанатвмісними сполуками — епоксикарилатуретанових (ЕАУ) систем, знайшли ефективне застосування в різних прикладних галузях [1]. В той же час для ЕА-смол і для ЕАУ-композицій залишається актуальним підвищення ряду технологічних та експлуатаційних показників. Серед різного типу сполук, що застосовуються для вирішення даної проблеми, в останні роки на особливу увагу заслуговує напрямок, пов'язаний з використанням як модифікаторів епоксидвмісних композицій сполук нетрадиційної молекулярної архітектури, насамперед, гіперрозгалужених полімерів (ГРП) [2—6]. Їхні макромолекули мають в основному сферичну форму, а тривимірний щільноупакований каркас кожної молекули являє собою концентричні шари лінійних і дендритних елементарних ланок [7]. Очевидно, що така молекулярна архітектура даних сполук повинна вносити певні особливості в структуру отвердженої композиції і, відповідно, її властивості.

Метою даної роботи було вивчення фазової структури епоксикарилатуретанових композицій, сформованих у присутності гіперрозгалужених поліетерів і поліестерів з кінцевими гідроксильними, епоксидними і алільними групами.

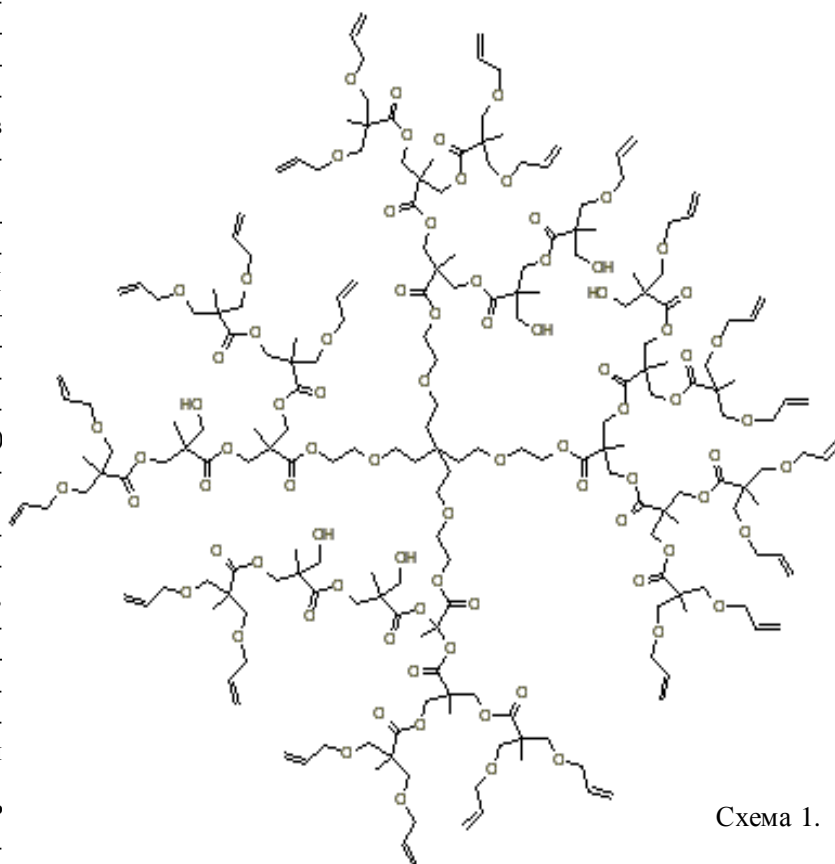
Як вихідні компоненти для одержання ЕАУ гібридних сіток використовувалися реактиви фірми DSM Structural Resins (Нідерланди): ЕА — продукт взаємодії метакрилової кислоти з діановою епоксидною смолою, розчинений у стиролі (Daron® XP-45-A-2, вміст стиролу 30 %) і поліізоціанат (ППЦ) (Daron® XP-40-B-1, вміст NCO груп 30.98 %).

Як ініціатор радикальної полімеризації використовувався дибензоїлпероксид (Lucidol® CH-50L, 50 % суспензія в дициклогексилфталаті), а як каталізатор — N,N-діетиланілін (NL-64-10P, 10 %-й розчин у 2,2,4-триметил-1,3-пентандіол діізобутаноаті) — продукти фірми Akzo Nobel (Німеччина).

Модифікаторами слугували НВР естерного типу з кінцевими аліль-

ними (Boltorn® U2,  $M_n=20000$  г/моль) і епоксидними (Boltorn® E1,  $M_n=10500$  г/моль, 11 вторинних епоксидних груп) групами; обидва — продукти фірми Perstorp Speciality Chemicals (Швеція), а також НВР естерного типу з кінцевими алільними групами в поєднанні з вторинними гідроксильними групами. Для синтезу даних ГРП [8] використовували комерційний зіркоподібний шестигілковий блок-кополімер (поліетиленоксид—блок-поліпропіленоксид) на основі пропоксильованого сорбіту (Baygal VP.PU 99IK01 P.64,  $M_n$  3300 г/моль — фірми Bayer AG, Німеччина). Дані ГРП мають наступні характеристики: 25V10 —  $M_n$  10500 г/моль,  $M_w/M_n$  1.40, кількість OH груп 33, кількість C=C груп 25; 84V15 —  $M_n$  15400 г/моль,  $M_w/M_n$  1.60, кількість OH груп 33, кількість C=C груп 84; 75V17 —  $M_n$  16900 г/моль,  $M_w/M_n$  3.20, кількість OH груп 68, кількість C=C груп 75; 83V18 —  $M_n$  18200 г/моль,  $M_w/M_n$  3.80, кількість OH груп 79, кількість C=C груп 83.

Використана в даній роботі ЕАУ-композиція складалася з 100 м.ч. ЕА, 38 м.ч. ППЦ, 1.5 м.ч.



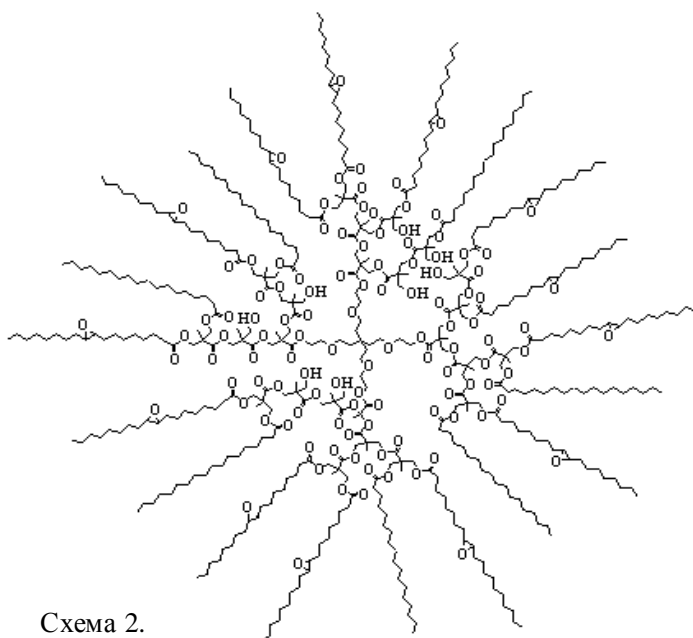


Схема 2.

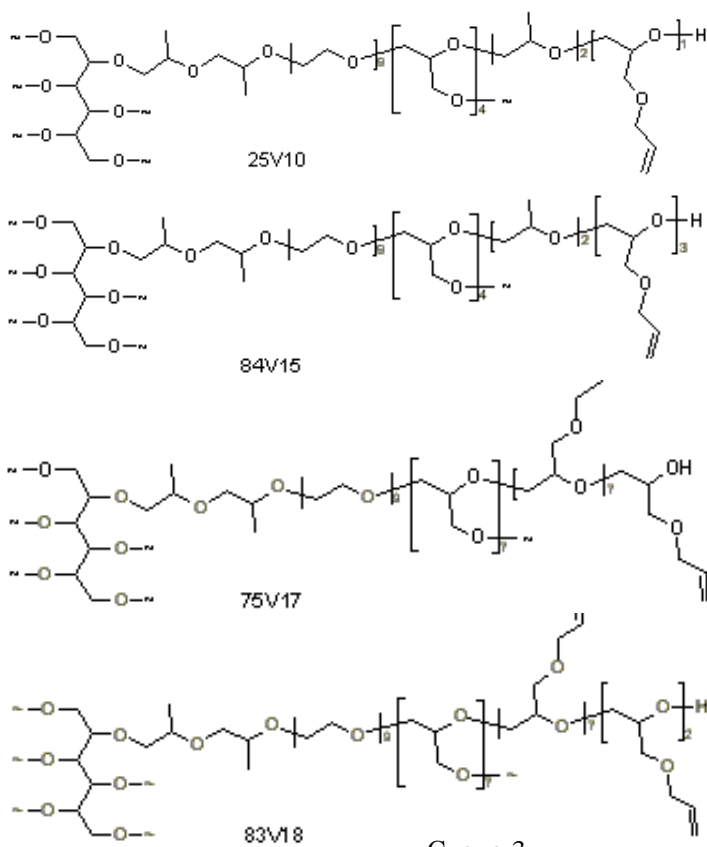


Схема 3.

ініціатора і 1.5 м.ч. каталізатора. Модифіковані VEУН композиції додатково містили модифікатори в кількості 10 і 20 % від загальної маси.

Процес приготування модифікованих ком-

позицій полягав у послідовному змішуванні ЕА з модифікатором, ПЩ, ініціатором і каталізатором до гомогенного стану після додавання кожного з названих компонентів. Отриману композицію після дегазації заливали у тефлонові форми, витримували при кімнатній температурі 60 хв до гелеутворення і далі проводили полімеризацію при 50 °С протягом 15 хв, 80 °С — 30, 140 °С — 30 і 200 °С — 60 хв.

Спектри динамічного механічного термічного аналізу (ДМТА) знімали для отверднених зразків прямокутної форми (50 мм × 10 мм × 4 мм) на частоті вимушених коливань 10 Гц з використанням спектрометра Eplexor 25N виробництва фірми Gabo Qualimeter.

Як реакційноздатні модифікатори були використані наступні ГРП: гіперрозгалужені поліестери з кінцевими алільними групами (АГРП) (схема 1); гіперрозгалужені поліестери з кінцевими епоксидними групами (ЕГРП) (схема 2); гіперрозгалужені поліестери з кінцевими алільними групами в поєднанні з вторинними гідроксильними групами (25V10, 84V15, 75V17 і 83V18) (схема 3).

Завдяки наявності різнотипних функціональних груп у складі даних ГРП протікають три напрямки модифікації ЕАУ-композицій [9]. Це зміна будови карболацетової складової ЕАУ сітки за рахунок алільних груп АГРП, зміна будови гетеролацетової складової за рахунок епоксидних і гідроксильних груп ЕГРП та одночасне вбудовування ГРП етерного типу за рахунок алільних і гідроксильних груп (25V10, 84V15, 75V17 та 83V18). Фазову структуру модифікованих композицій вивчали за допомогою метода ДМТА (рис. 1, 2).

Особливістю температурної залежності тангенса кута механічних втрат для композицій, модифікованих ГРП етерного типу (АГРП і ЕГРП), є наявність на них двох максимумів (при 70 та 240 °С), а також широкого релаксаційного переходу в області температур 50—200 °С (рис. 1).

Розширення області релаксації елементів ЕАУ-сітки, як і у випадку каучуків, слід віднести на рахунок формування в системі гетерофазної структури з наявністю великої міжфазної області. Однак при підвищенні концентрації ГРП проявляються значні відмінності у

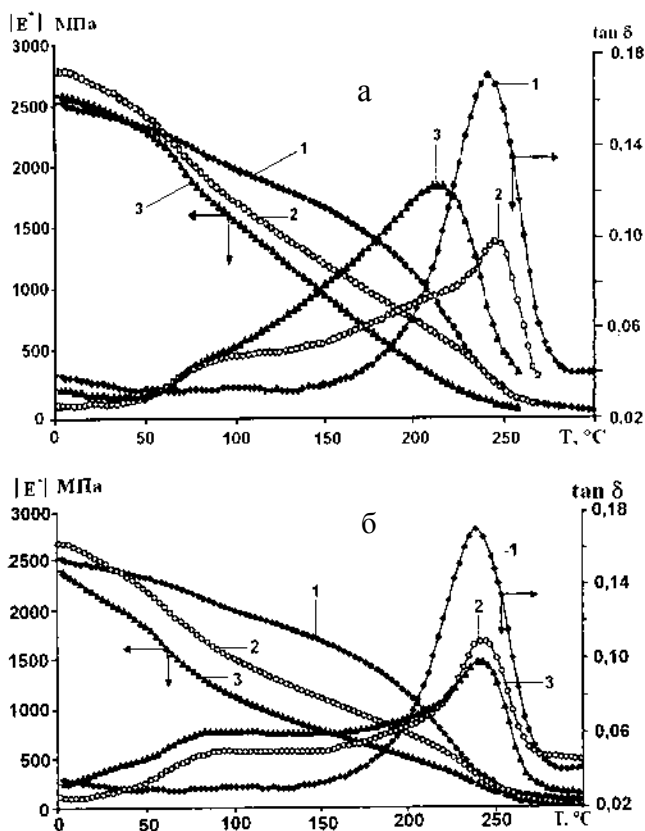


Рис. 1. Дані ДМТА для ЕАУ, модифікованих АГРП (а) і ЕГРП (б) при вмісті модифікатора, %: 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20.

релаксаційній поведінці композитів залежно від функціональності добавок. Вторинні гідроксильні групи ЕА-смоли можуть реагувати безпосередньо і з ізоціанатними групами ПЦ, і з епоксидними групами ЕНВР. Останній, вступаючи в цю реакцію, породжує нову вторинну гідроксильну групу, що може вступати в ті ж самі реакції, що згадані вище. Це приводить до зміни структури сітки і густини її зшивки. Оскільки сегментальна рухливість полімерних ланцюгів різна, кожен тип сегментів у такий спосіб проявляється у вигляді піка або плеча нижче  $T_g$  ЕАУ на ДМТА-спектрі. Оскільки  $T_g$  ЕАУ-фази при збільшенні вмісту ЕГРП (рис. 1, б) не зменшується, як це відбувається при підвищенні концентрації АГРП (рис. 1, а), можна припустити, що цей модифікатор характеризується меншою спорідненістю до ЕАУ-сітки.

На рис. 2 представлені дані ДМТА для ГРП, здатних змінювати при модифікації будову як карболанцюгової, так і гетероланцюгової складових ЕАУ одночасно. Характер кривих ДМТА для

цих ГРП подібний до такого для систем модифікованих АГРП (рис. 1, а). При введенні модифікаторів, а також при збільшенні їхнього вмісту зменшуються значення  $T_g$  ЕАУ-сітки, що вказує на певний рівень сумісності або спорідненості компонентів.

Для всіх типів ГРП при варіюванні кількості модифікатора зміна значення комплексного модуля  $|E^*|$  в області позитивних температур, а також зміна інтенсивностей релаксаційних переходів, носить аналогічний характер, як у випадку використання досліджених нами реакційноздатних бутадієн-нітрильних каучуків [9]. При збільшенні вмісту ГРП збільшується і об'ємна частка перехідної міжфазної області. Крім того, чітко проявляється залежність в'язкопружних властивостей та ступеня сумісності у модифікованих ЕАУ від напрямку модифікації. Тобто більший рівень гетерогенності проявляється у системах, сформованих у присутності добавок, здатних робити значний внесок у формування гетерогенної складової гібридної сітки. При цьому переважний внесок добавки в утворення карболанцюгової компоненти веде до зменшення ступеня сегрегації компонентів. Особливо чітко це проявляється при підвищенні вмісту добавок.

Не дивлячись на те, що характер розподілу компонентів у системах, модифікованих різною кількістю ГРП, досить різний і визначається функціональністю та місцезоташуванням реакційних центрів в структурі добавок, картина релаксаційних процесів у них подібна до такої у композитах, утворених за присутності каучуків [9]. Однак кількість функціональних груп на одній молекулі ГРП більша, ніж на одній молекулі у каучуків. Як відомо, збільшення молекулярної маси компонентів у несумісних системах приводить до збільшення ступеня сегрегації між ними. Подібність релаксаційних процесів при використанні як модифікаторів рідких каучуків і ГРП вказує на те, що можливість внаслідок високої молекулярної маси ГРП формування системи з вищим рівнем гетерогенності певною мірою нівелюється більшим вмістом реакційноздатних груп у перерахунку на одну молекулу.

Використання ГРП з різними співвідношеннями функціональних груп, які беруть участь у формуванні різних складових (гетеро- або карболанцюгової) ЕАУ-сітки, дає змогу дослідити їхній вплив на кінцеві властивості одержаних композитів.

Характерним для цих модифікованих систем

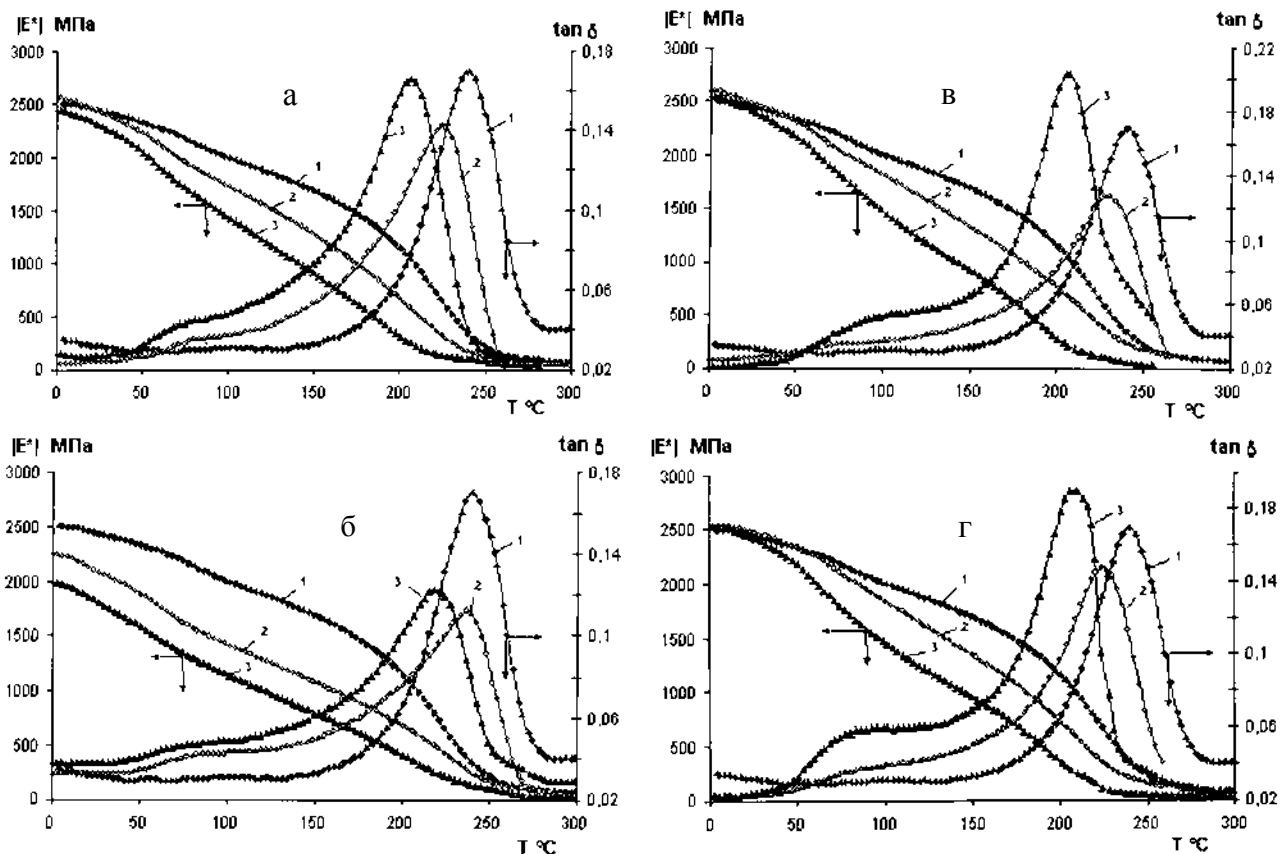


Рис. 2. Дані ДМТА для ЕАУ, модифікованих ГРП при вмісті модифікатора 25V10 (а), 84V15 (б), 75V17 (в), 83V18 (г): відповідно 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20 %.

є різне зниження  $T_c$  ЕАУ-фази, а також зміни висоти релаксаційного максимуму по відношенню до відправної ЕАУ-сітки в залежності від співвідношення функціональних груп (рис. 2). При різному співвідношенні функціональних груп ГРП спостерігається також різний ступінь підвищення релаксаційного піку та зміна  $T_c$  модифікованих композицій при збільшенні вмісту модифікаторів. У зв'язку з цим, перш за все представляло інтерес порівняти зміни в'язкопружних та інших властивостей систем, модифікованих наступними парами добавок. Це, поперше, 75V17 і 83V18, що характеризуються приблизно однаковим співвідношенням ОН/С=C, але різною кількістю вказаних груп; по-друге, 84V15 і 83V18, які мають практично однакову кількість кінцевих С=C-груп, але різну кількість ОН-груп; по-третє, 84V15 і 25V10, що мають однакову кількість ОН, але різну кількість кінцевих С=C-груп.

Вибрані для порівняння пари систем зручні також тим, що модифікатори характеризуються

приблизно однаковим коефіцієнтом полідисперсності. Разом з тим зміною значення молекулярної маси в даному випадку можна нехтувати, оскільки для вибраних добавок ці характеристики є величинами одного порядку.

Аналіз даних ДМТА для вибраних систем показав, що чим більше ОН і менше кінцевих С=C-груп в складі модифікатора, тим сильніше зменшуються значення  $T_c$  ЕАУ-фази у порівнянні з відправною ЕАУ-системою (рис. 2, а, в, г). При цьому збільшення кількості ОН-груп приводить до зростання висоти релаксаційного максимуму (рис. 2, в, г). Можливо тому закономірним виявилося те, що у випадку збереження співвідношення між функціональними групами, але при зміні їхньої загальної кількості в'язкопружні властивості модифікованих систем змінюються практично однаково. Завдяки великій кількості функціональних груп ГРП і їх розташуванню всі вони одразу не можуть вступати в хімічні реакції. Використовується лише частина функціональних груп ГРП, тому збільшення їх кількості в молекулі

ГРП не приводить до зміни в'язкопружних властивостей системи, оскільки вони не вступають у хімічні перетворення.

Таким чином, досліджено структуру ЕАУ-композицій, модифікованих трьома типами функціональних ГРП. Це ГРП, що мають змогу впливати завдяки своїй функціональності на структуру лише карболанцюгової (АГРП), тільки гетероланцюгової (ЕГРП) та одночасно карбо- і гетероланцюгової (25V10, 84V15, 75V17 і 83V18) складових ЕАУ-сітки. Всі модифіковані системи є гетерофазними з наявністю міжфазних областей. Найбільш чітко проявляються відмінності у структурі модифікованих композицій при збільшенні кількості модифікатора. Лише при модифікації ЕГРП величина  $T_c$  матриці не зменшується, хоча збільшення концентрації цього модифікатора і приводить до розширення області релаксації, що відповідає утворенню великої кількості перехідних міжфазних областей.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована структура эпоксиакрилат-уретановых композиций, модифицированных гиперразветвленными простыми и сложными полиэфирами с концевыми гидроксильными, эпоксидными и аллильными группами. В зависимости от типа реакционно-способных групп эти соединения способны встраиваться при отверждении системы раздельно в карбо- и гетероцепную или одновременно в обе составляющие с образованием микрогетерогенной структуры композита. Специфическое влияние каждого из модификаторов

на структуру отвержденного композита проявляется только при увеличении его содержания в композиции.

**SUMMARY.** The structure of bisphenol-A based epoxyacrylate-urethane compositions modified with hyperbranched polyethers and polyesters containing hydroxy-, epoxy- and allylic end groups was investigated. These compounds incorporate separately into carbo- and heterochain or simultaneously into the both components of hardened composition depending on type of reactivity groups with formation of microphase structure of composite. Specific influence of each modifiers on the structure of the hardened composite is reflected only with increasing its contents in the composition.

1. Burchill P.J., Pearce P.J. *Polymeric Materials Encyclopedia* / Ed. J.C. Salamone. -Boca Raton: CRC Press, 1996. -Vol. 3. -P. 1204—1220.
2. Ratna D., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P. // *J. Mater. Sci.* -2003. -**38**. -P.147—154.
3. Ratna D., Simon G.P. // *Polym. Eng. Sci.* -2001. -**41**. -P. 1815—1822.
4. Oh J.H., Jang J., Lee S.-H. // *Polymer.* -2001. -**42**. -P. 8339—8347.
5. Mezzenga R., Plummer C.J.G., Boogh L., Menson J.-A.E. // *Ibid.* -2001. -**42**. -P. 305—317.
6. Plummer C.J.G., Mezzenga R., Boogh L., Menson J.-A.E. // *Polym. Eng. Sci.* -2001. -**41**. -P. 43—52.
7. Kim Y.H. // *J. Polym. Sci.: Pt A: Polymer Chemistry.* -1998. -**36**. -P. 1685—1698.
8. Dean K., Cook W.D., Rey L. et al. // *Macromolecules.* -2001. -**34**, № 19. -P. 6623—6630.
9. Гришук О.И., Шевчук А.В., Шевченко В.В. // *Вопросы химии и хим.технол.* -2005. -№ 2. -С. 116—120.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 09.03.2005

УДК 541.64

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

## **СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИСТИКА І ДЕЯКІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ МОЖЛИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ, ПРИЩЕПЛЕНИХ ДО ДЕКСТРАНУ**

Методом радикальної прищепленої кополімеризації синтезовано ряд прищеплених кополімерів поліакриламід до декстрану. Методами ІЧ- та  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії доведено утворення прищеплених кополімерів. Молекулярні характеристики синтезованих сполук були розраховані за даними елементного аналізу, світлорозсіювання та віскозиметрії. Методами світлорозсіювання та віскозиметрії доведено, що внутрішньомолекулярна структура синтезованих сполук залежить від співвідношення мономерних ланок декстрану та ПАА в зразках, що пов'язано з перерозподілом внутрішньомолекулярних Н-зв'язків в залежності від довжини основного та прищепленого ланцюгів. Показано, що синтезовані кополімери зв'язують йони  $\text{Al}^{3+}$  і тому можуть використовуватись для очищення води.

© Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, Ж.-М. Гене, В.І. Висоцька, В.Г. Сиромятніков, 2006