

Т.Б. Желтоножська, О.В. Демченко, Л.Р. Куницька, В.Г. Сиромятніков

ВПЛИВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ ЩЕПЛЕНЬ НА СИСТЕМУ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ І СТАН У РОЗЧИНАХ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ

Досліджено зміни в системі водневих зв'язків у прищеплених кополімерах поліакриламід до полівінілового спирту (ПВС-*g*-П_{AA}_N) в залежності від молекулярної маси (довжини) прищеплених ланцюгів. Виявлено ефект "відчуження" щеплень від основного ланцюга при збільшенні їх молекулярної маси вище певного критичного значення ($M_{v*ПAA} = 4.3 \cdot 10^5$ при $N=9$). Проведена кореляція між перерозподілом водневих зв'язків і поведінкою макромолекул прищеплених кополімерів у водних розчинах. Встановлено покращення термодинамічної якості води по відношенню до ПВС-*g*-П_{AA}_N при зростанні $M_{vПAA}$. Показано, що в розчинах кополімерів ефект "відчуження" щеплень приводить до набухання макроклуквів і утворення ними пухких асоціатів.

Молекулярна маса (M) прищеплених ланцюгів є одним з найважливіших факторів керування структурою і властивостями прищеплених кополімерів [1—3]. До недавнього часу в експериментальних роботах, в яких прищеплені кополімери отримували методом радикальної щепленої кополімеризації, розглядали вплив на їх структуру і властивості середньої M щеплень. Інші можливості відкрив синтез прищеплених кополімерів за участю макромономерів, у яких монодисперсний "хвіст" (майбутній прищеплений ланцюг) приєднаний до подвійного зв'язку [4]. Прищеплені кополімери поліакриламід до полівінілового спирту (ПВС-*g*-П_{AA}_N), яким присвячена дана робота, також синтезували методом радикальної щепленої кополімеризації і, з першого погляду, повинні були отримати широкий ММР для прищеплених ланцюгів. Однак результати попередніх кінетичних досліджень [5] свідчать про те, що реакція радикальної щепленої кополімеризації П_{AA} до ПВС, в якій основний та зростаючі прищеплені ланцюги є хімічно комплементарними, носить матричний характер. Відомо, що в процесах матричного синтезу полімерів досягається вузький ММР і певна хімічна структура полімерів, яка визначається структурою матриці [6]. Це дозволяє передбачати аналогічні ефекти, зокрема, вузький ММР для прищеплених ланцюгів і при синтезі ПВС-*g*-П_{AA}_N.

Загальною метою роботи було встановлення впливу M (довжини) щеплень на структуру і властивості прищеплених кополімерів ПВС-*g*-П_{AA}_N. У представленій частині розглянуто систему водневих зв'язків і стан макромолекул кополімерів у водних розчинах у залежності від $M_{vПAA}$.

Для досліджень синтезували ряд прищеплених кополімерів з постійною M основного ланцюга ($M_{vПВС} = 8 \cdot 10^4$), з однаковою кількістю щеп-

лень ($N=9$), але різною M прищеплених ланцюгів, $M_{vПAA} = 3.27 \cdot 10^5$ (ПВС-*g*-П_{AA}_{N1}), $4.3 \cdot 10^5$ (ПВС-*g*-П_{AA}_{N2}) та $5.1 \cdot 10^5$ (ПВС-*g*-П_{AA}_{N3}). Методика синтезу та очищення прищеплених кополімерів детально описані раніше [5]. Для синтезу використовували ПВС марки Serva (Швеція) з вмістом залишкових ацетатних груп 13 %, сіль Се (IV) (як ініціатор), вироблену в Китаї, та акриламід фірми Reanal (Угорщина). Для досягнення постійного значення N і різних значень $M_{vПAA}$ мольне співвідношення $[Ce(IV)]/[VC] = 1.4 \cdot 10^{-2}$ в реакційній суміші зберігали постійним, а мольне співвідношення $[Ce(IV)]/[AA]$ зменшували від $1 \cdot 10^{-3}$ до $2.5 \cdot 10^{-4}$. Кількість та M щеплень в синтезованих кополімерах визначали методами вискозиметрії та елементного аналізу [7]. З цих даних розраховували M прищеплених кополімерів: $M_{ПВС-g-ПAA_N} = 3.44 \cdot 10^6$, $3.95 \cdot 10^6$ та $4.67 \cdot 10^6$ для 1-го, 2-го та 3-го зразків відповідно.

Систему водневих зв'язків у прищеплених кополімерах з різною довжиною щеплень характеризували методом ІЧ-спектроскопії по аналогії з попередніми дослідженнями структури Н-зв'язків в інтермолекулярних полікомплексах ІнтерПК (ПВС+П_{AA}) [8] та в зразках ПВС-*g*-П_{AA}_N з різною кількістю (густиною) щеплень [9]. Підготовку плівок ($l \sim 10$ мкм), запис ІЧ-спектрів на приладі UR-20 (Німеччина) та первинну їх обробку проводили так, як описано раніше [8]. Щоб обійти ускладнення, пов'язані з різним вмістом вологи в плівках, вибирали в спектрах, як і раніше, єдиний внутрішній стандарт — смугу ν_{C-H} коливань метиленових груп при $\nu = 2945$ см⁻¹. ІЧ-спектри ПВС-*g*-П_{AA}_{N1-3}, а також для порівняння зразка П_{AA} ($M_v = 4.4 \cdot 10^6$), які нормовані на смугу ν_{C-H} коливань, представлені на рис. 1 в двох найважливіших областях. Для кількісного аналізу роз-

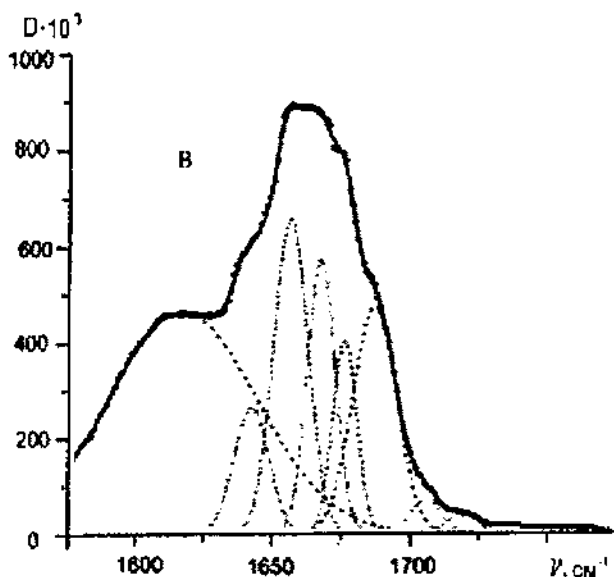
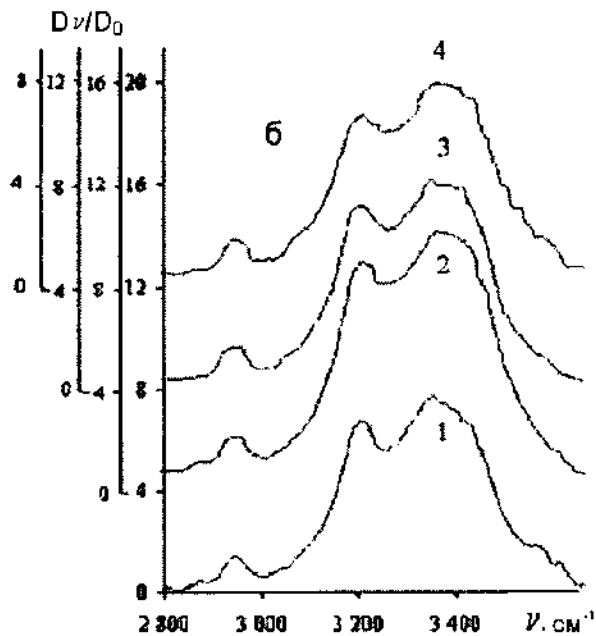
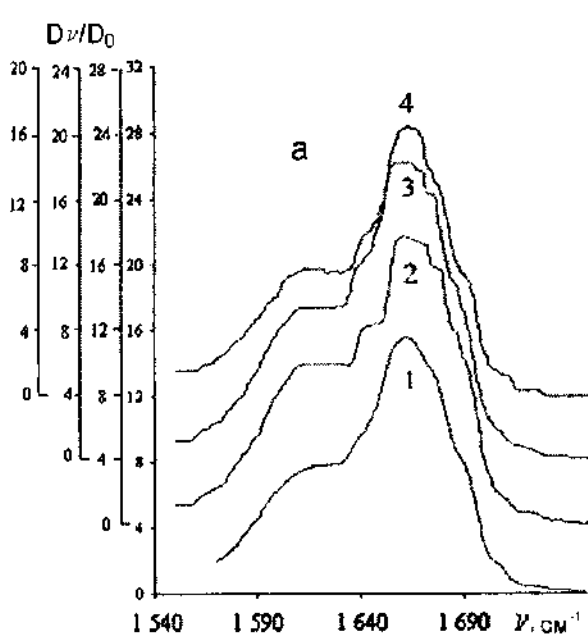


Рис. 1. Приведені ІЧ-спектри ПАА (1), ПВС-*g*-ПАА_N1 (2), ПВС-*g*-ПАА_N2 (3) і ПВС-*g*-ПАА_N3 (4) в областях амід I, амід II (а) та ν_{C-H} , ν_{N-H} , ν_{O-H} коливань (б), а також приклад комп'ютерної обробки ІЧ-спектрів ПВС-*g*-ПАА_N2 за методом сплайнів (в). Експериментальний (...) та розрахований (—) контури смуг (в).

трів, які включають точні положення смуг коливань (ν), їх напівширини ($\Delta\nu_{1/2}$) і уявні інтегральні коефіцієнти поглинання (B_i), а також стандартні відхилення для коефіцієнтів поглинання смуг (δ_{B_i}), приведені в табл. 1. Для досліджених спектрів точність підгонки розрахованих контурів смуг в області амід I, амід II до експериментальних була високою ($\chi^2 \leq 0.225$). Приклад комп'ютерної обробки спектрів за методом сплайнів для одного із зразків кополімерів показаний на рис. 1, в.

поділу амідних груп між різними структурами Н-зв'язків у прищеплених кополімерах проводили комп'ютерне розділення смуг коливань, що сильно перекриваються, в області амід I, амід II за методом сплайнів [8]. При цьому за табличну лінію вибирали, як і в попередніх дослідженнях [8, 9], смугу ν_{C-H} коливань $-CH_2-$ груп при 1451 cm^{-1} . Крім параметрів табличної лінії, в комп'ютер вводили загальну кількість смуг, які проявляються в даній області спектру у вигляді піка чи плеча, а також уявні значення положень, амплітуд та напівширин цих смуг.

Результати комп'ютерної обробки ІЧ-спек-

Детальне обрентування віднесення окремих смуг в ІЧ-спектрах ІнтерПК (ПВС+ПАА) та ПВС-*g*-ПАА_N в областях амід I, амід II та ν_{C-H} , ν_{N-H} та ν_{O-H} коливань до конкретних хімічних груп чи типів водневих зв'язків було проведено в роботах [8, 9]. На цій основі, а також інформації, отриманої для зразків ПВС-*g*-ПАА_N1-3, були встановлені такі типи амідних груп: вільні амідні групи — смуга при $\nu \sim 1707 \text{ cm}^{-1}$ в табл. 1, кінцеві і зв'язані амідні групи у стані *транс*-мультимерів — дві смуги при $\nu \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$ та $\nu \sim 1678 \text{ cm}^{-1}$, а також зв'язані амідні групи у стані *цис-транс*-мультимерів амідних груп — смуга при $\nu \sim 1661 \text{ cm}^{-1}$. Виявлено також невелику кількість

Т а б л и ц я 1

Параметри смуг коливань амід I, амід II у спектрах ПАА та ПВС-g-ПАА_N

Полімер	ν	Δν _{1/2}	B _i	δ _{B_i}
ПАА	1618.4	62.8	17.19	0.14
	1642.4	20.5	1.90	0.08
	1662.9	26.1	13.57	0.12
	1676.9	12.0	2.16	0.07
	1689.6	17.3	4.28	0.07
	1708.0	7.9	0.26	0.01
	1722.6	9.8	0.01	0.02
	1739.2	6.1	0.01	0.005
	ПВС-g-ПАА _{N1}	1619.4	65.4	44.52
1644.4		13.8	4.64	0.12
1659.7		14.2	12.89	0.14
1670.2		10.6	7.27	0.13
1678.4		11.0	6.90	0.13
1689.7		16.8	10.98	0.12
1707.8		12.3	1.19	0.05
1722.3		15.6	0.82	0.03
1740.4		11.7	0.25	0.02
ПВС-g-ПАА _{N2}	1619.5	63.8	31.30	0.20
	1644.5	14.8	4.17	0.11
	1658.7	14.6	10.22	0.13
	1669.8	11.7	7.14	0.12
	1678.1	10.0	4.40	0.11
	1688.8	18.3	9.23	0.11
	1707.6	12.6	0.96	0.04
	1721.1	13.7	0.56	0.03
	1738.8	15.7	0.25	0.02
ПВС-g-ПАА _{N3}	1617.2	60.0	15.8	0.14
	1645.4	16.9	2.96	0.09
	1659.3	14.1	5.87	0.10
	1668.7	10.6	3.15	0.09
	1678.8	13.8	5.24	0.09
	1692.1	11.5	2.38	0.06
	1707.5	8.8	0.71	0.03
	1722.9	7.8	0.11	0.01

карбокських груп, які з'явилися внаслідок гідролізу акриламідних ланок і утворюють Н-зв'язки типу "відкритого димеру" — смуга ν_{C=O} коливань при ν~1722 см⁻¹. Це вказує на участь -COOH груп у будові *транс*-мультимерів амідних груп.

На відміну від кополімерів ПВС-g-ПАА_N з різним N [9] та ПАА в ІЧ-спектрах ПВС-g-ПАА_N1-3 в області амід I визначається ще одна смуга коливань з ν~1670 см⁻¹, яка характеризує

Н-зв'язки між основним і прищепленими ланцюгами. Поява цієї смуги в ІЧ-спектрах ПВС-g-ПАА_N1-3 підтверджує той факт, що дані прищеплені кополімери з хімічно комплементарними полімерними компонентами відносяться до особливого класу полімерних сполук — інтрамолекулярних полікомплексів (ІнтраПК). Як було показано раніше [8, 9], ця смуга була знайдена в спектрах ІнтерПК (ПВС+ПАА) і в спектрах прищепленого кополімеру ПВС-g-ПАА_N з невеликою кількістю щеплень (N=4). Однак при N ≥ 25 смуга при ν~1670 см⁻¹ не виявлялась окремо, а входила у значно більш інтенсивну смугу амід I для *цис-транс*-мультимерів амідних груп (ν~1661 см⁻¹). Таким чином, можна заключити, що при N=9 в зразках ПВС-g-ПАА_N1-3 зберігається ще велика кількість Н-зв'язків типу основа—щеплення, завдяки чому смуга ν~1670 см⁻¹ проявляється окремо.

Для встановлення змін у структурі прищеплених кополімерів у залежності від довжини щеплень проводили далі порівняння кількості амідних груп, що знаходяться в тому чи іншому стані, на основі розробленої системи подвійного нормування [8]:

$$\frac{B_i}{B_0 \cdot X_{n\text{ПАА}}} = A_i^* \cdot \alpha_i \quad (1)$$

У цій формулі B₀ — уявний інтегральний коефіцієнт поглинання смуги внутрішнього стандарту, X_{nПАА} — мольна доля акриламідних ланок у полімерній речовині, A_i* — приведений інтегральний коефіцієнт поглинання i-тої смуги амід I, α_i — мольна доля амідних груп, що знаходяться в i-тому стані. Далі передбачається, що для однієї і тієї ж смуги амід I, тобто для певного i-того стану:

$$A_{i^* \text{ПАА}} = A_{i^* \text{ІнтерПК}} = A_{i^* \text{ПВС-g-ПАА}_N} \quad (2)$$

Співвідношення (1) та (2) є основою порівняння кількості амідних груп, що знаходяться в i-тому стані, в різних зразках прищеплених кополімерів, ІнтерПК та ПАА [8]. Правомірність такого підходу підтверджують, зокрема, практично однакові значення зсувів Δν положень смуг амід I зв'язаних -CONH₂ груп відносно смуги амід I вільних амідних груп для зразків ПВС-g-ПАА_N1-3 та ПАА. Приведені уявні інтегральні інтенсивності смуг амід I в спектрах досліджених полімерів показані в табл. 2 разом зі значеннями параметру β, який характеризує ефективну довжину *транс*-мультимерів амідних груп [8, 9].

Т а б л и ц я 2

Приведені уявні інтегральні коефіцієнти поглинання смуг амід I та ефективна довжина *транс*-мультимерів для прищеплених кополімерів та ПАА

Полімер	Величина $B_i/(B_0X_{n\text{ПАА}})$ з формули (1) для смуг амід I					β^*
	1661 cm^{-1}	1670 cm^{-1}	1678 cm^{-1}	1690 cm^{-1}	1707 cm^{-1}	
ПАА	8.37	—	1.33	2.64	0.16	0.50
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 1	4.22	2.38	2.26	3.59	0.39	0.63
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 2	3.52	2.46	1.48	3.18	0.33	0.46
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 3	3.62	1.94	3.23	1.46	0.44	2.21

* Ефективна довжина *транс*-мультимерів амідних груп $\beta = B_{1678}/B_{1690}$.

Видно, що найбільша кількість *цис-транс*-мультимерів амідних груп (смуга з $\nu \sim 1661 \text{ cm}^{-1}$) спостерігається в структурі індивідуального ПАА. В кополімерах вона знижується у 2 рази і більше за рахунок зв'язування частини амідних груп щеплень з основним ланцюгом. При збільшенні M щеплень кількість *цис-транс*-асоціатів спочатку значно зменшується, досягаючи мінімального значення для ПВС-*g*-ПАА_N2, а потім трохи підвищується. Число Н-зв'язків між ПАА та ПВС (смуга при $\nu \sim 1670 \text{ cm}^{-1}$) змінюється інакше: спочатку спостерігається незначне підвищення кількості таких зв'язків, а потім — відчутне її зниження. Одночасно, при переході від ПВС-*g*-ПАА_N2 до ПВС-*g*-ПАА_N3, у 2.2 рази зменшується кількість *транс*-мультимерів амідних груп (смуга з $\nu \sim 1690 \text{ cm}^{-1}$), а їх довжина, яку характеризує параметр β , зростає у 4.8 рази, що свідчить про різке підвищення жорсткості прищеплених ланцюгів. Слід відмітити, що в структурі ПВС-*g*-ПАА_N1-3 порівняно з ПАА різко (у 2 і більше разів) зростає кількість вільних амідних груп (смуга з $\nu \sim 1707 \text{ cm}^{-1}$). Цей ефект вказує на зниження доступності амідних груп для зв'язування. Найбільшу кількість вільних амідних груп містить ПВС-*g*-ПАА_N3.

Описані зміни в розподілі амідних груп між різними структурами Н-зв'язків приводять до висновку, що в ряду кополімерів збільшення M (чи довжини) прищеплених ланцюгів ПАА вище певного критичного значення приводить до їх "відчуження" і витягання по різні боки від ланцюгів ПВС.

Цей процес відбувається за рахунок перекриття і взаємодії щеплень на далеких відстанях від основи (рис. 2). Зрозуміло, що критичне значення M не буде постійним, а буде залежати від кількості прищеплених ланцюгів. Для зразків ПВС-*g*-ПАА_N1-3 з $N=9$ $M_{v\text{ПАА}}^*$ дорівнює $4.30 \cdot 10^5$.

Розглянемо поведінку ПВС-*g*-ПАА_N1-3 у водному середовищі. Нагадаємо, що, як було показано нами раніше [10], при розчиненні їх у воді більша частина Н-зв'язків між основним і прищепленими ланцюгами, а також *цис-транс*-мультимерів амідних груп між ланцюгами ПАА не буде

руйнуватися, оскільки вода не є конкурентом по відношенню до цих типів водневих зв'язків. Таким чином, Інтра-ПК, які існують у макромолекулах кополімерів у блочному стані, зберігаються і у водному середовищі. Зразки ПВС-*g*-ПАА_N1-3 добре розчинялись у воді при кімнатній температурі, тому всі були використані для досліджень методом пружного світлорозсіювання. Методика експериментів і ускладнення, пов'язані з інтерпретацією даних світлорозсіювання в розчинах кополімерів, детально обговорені в роботі [11]. Коефіцієнт надлишкового розсіювання вертикально поляризованого світла вимірювали на приладі ФПС-3 (Росія) для кутів розсіювання $\theta = 20^\circ - 160^\circ$ в області концен-

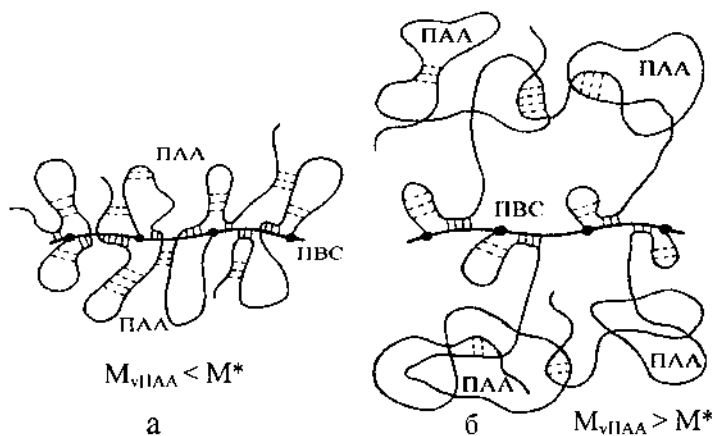


Рис. 2. Схематичне зображення компактної структури ІнтраПК в макромолекулах ПВС-*g*-ПАА_N при $M_{v\text{ПАА}} < M^*$ (а) і ефекту "відчуження" щеплень від основного ланцюга при $M_{v\text{ПАА}} > M^*$ (б).

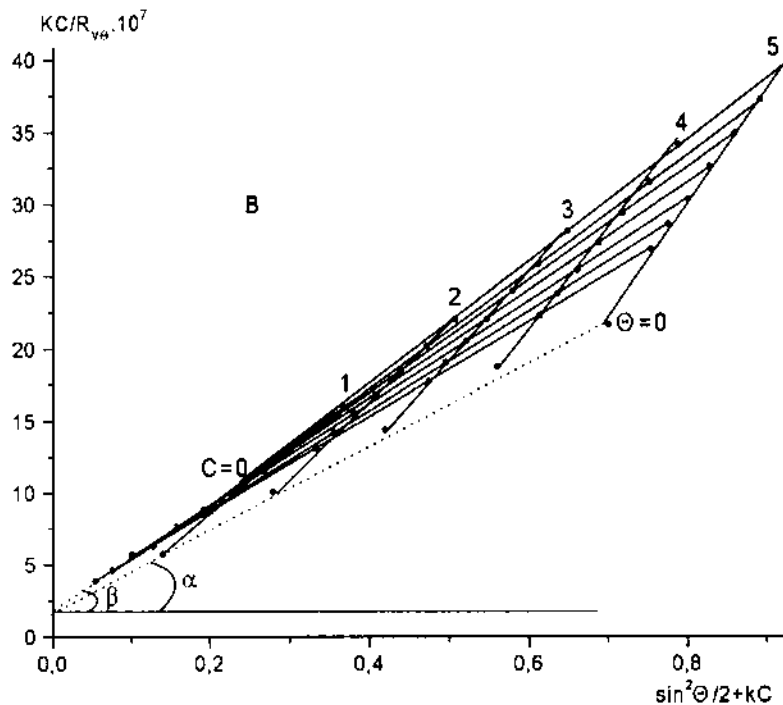
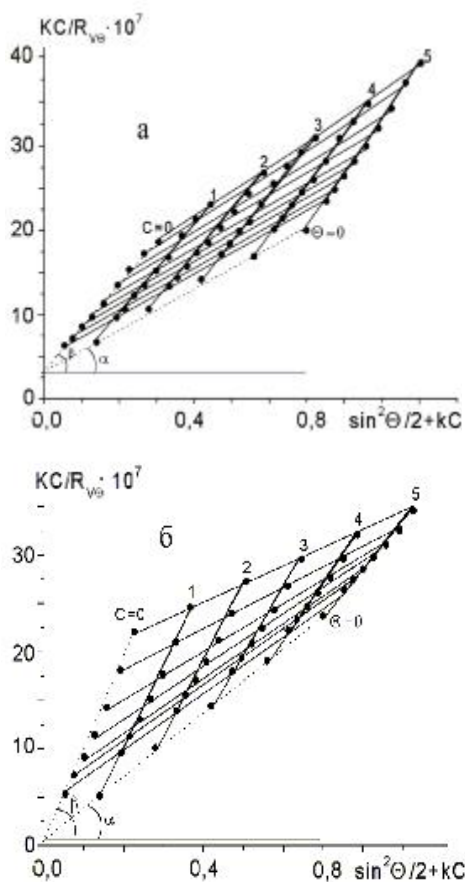


Рис. 3. Діаграми Зімма, одержані за результатами пружного світлорозсіювання вертикально-поляризованого світла в розчинах ПВС-*g*-ПАА_{*N*}1 (а), ПВС-*g*-ПАА_{*N*}2 (б) та ПВС-*g*-ПАА_{*N*}3 (в) при $\lambda=436$ нм і $\Theta \leq 65^\circ$. $T=293$ К. $C=0.2$ (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4) та $1.0 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (5).

трацій, де зберігалась стабільна молекулярна чи надмолекулярна структура кополімерів (область лінійної залежності приведеної в'язкості кополімерів від концентрації). Інкремент показника заломлення dn/dC у розчинах кополімерів визначали інтерферометричним методом і використовували для розрахунку оптичної сталої розчинів K [12]. Значення dn/dC дорівнюють 0.278, 0.232 та $0.256 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ для 1-го, 2-го і 3-го зразків прищеплених кополімерів відповідно. На рис. 3 представлені діаграми Зімма, розраховані за даними світлорозсіювання для трьох кополімерів, а знайдені з них методом подвійної екстраполяції [12] значення M_w (середньовагової M), A_2 (другого віріального коефіцієнта) та z — середнього радіусу інерції $(R^2)_z^{1/2}$ частинок, що розсіюють світло, зібрані в табл. 3. Видно, що для 1-го і 3-го зразків величини M_w значно перевищують значення $M_{\text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N}$, розраховані за даними елементного аналізу та віскозиметрії. Це свідчить про асоціацію макромолекул даних кополімерів навіть у розбавлених розчинах.

Використовуючи значення $M_{\text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N}$ для

вказаних зразків як орієнтовні, визначали оптимальні значення N та Z (кількість макромолекул в асоціатах), при яких розраховані значення M частинок асоціатів мінімально відрізнялись б від значень M_w , знайдених методом світлорозсіювання (табл. 3).

Простежимо зміну одержаних характеристик у залежності від довжини прищеплених ланцюгів. Видно, що значення A_2 в табл. 3 монотонно збільшується при зростанні M (довжини) щеплень, тобто термодинамічна якість води як розчинника в ряду кополімерів монотонно покращується. Інші параметри — M_w частинок, що розсіюють світло, кількість Z макромолекул в асоціатах та z -середній радіус інерції частинок — проходять через мінімум. Молекулярно-дисперсним у водному розчині виявляється лише ПВС-*g*-ПАА_{*N*}2, який має проміжне значення M щеплень ($M_{\text{ПВС-}g\text{-ПАА}_N} = 4.3 \cdot 10^5$). Інші два кополімери утворюють у розбавлених водних розчинах асоціати з двох і, відповідно, чотирьох макромолекул. Відзначимо, що асоціат з двох макромолекул ПВС-*g*-ПАА_{*N*}1 має дуже щільну упаковку полімерних сегментів.

На це вказує незначне зниження z -середнього радіуса інерції при переході від ПВС- g -ПAA $_N$ 1 до ПВС- g -ПAA $_N$ 2, хоча параметр Z для них відрізняється у 2 рази. Іншу структуру має асоціат з макромолекул ПВС- g -ПAA $_N$ 3. Значне збільшення z -середнього радіуса інерції при переході від ПВС- g -ПAA $_N$ 2 до ПВС- g -ПAA $_N$ 3 вказує на пухкий характер цього асоціату, тобто на взаємодію набухлих у воді макроклубків даного кополімеру лише зовнішніми ("поверхневими") сегментами прищеплених ланцюгів. Такий характер зміни основних параметрів прищеплених кополімерів у воді при подовженні щеплень повністю узгоджується з встановленим методом ІЧ-спектроскопії перерозподілом водневих зв'язків у дослідженому ряду кополімерів. У відповідності з даними ІЧ-спектроскопії наявність довгих щеплень, як в зразку ПВС- g -ПAA $_N$ 3, приводить до їх "відчуження" від основного ланцюга і посилення взаємодії між ними на великих відстанях від ланцюга ПВС (рис. 2). У водному середовищі довгі щеплення також повинні бути більш відокремленими від основного ланцюга і витягнутими в глибину розчину. За рахунок цього, очевидно, підвищується вірогідність контактів між щепленнями на сусідніх макромолекулах ПВС- g -ПAA $_N$ 3 і відбувається утворення пухких асоціатів. Фактично в цьому випадку відбувається формування сітки зачеплень (так званий кросовер [13]) задовго до аналогічного процесу в розчинах ПВС- g -ПAA $_N$ 2. Цей результат повністю узгоджується з відомим ефектом зниження концентрації кросоверу в розчинах полімерів при зростанні їх M і покращенні термодинамічної якості розчинника, тобто збільшенні ступеня набухання макроклубків [13]. Зауважимо, що значення A_2 в ряду ПВС-

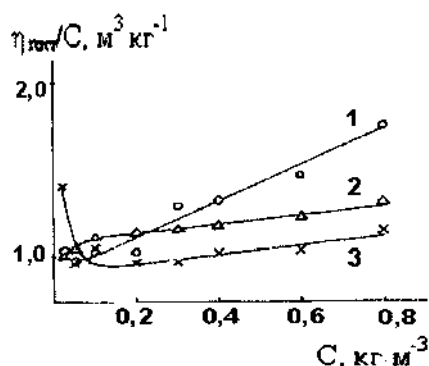


Рис. 4. Концентраційні залежності приведеної в'язкості водних розчинів ПВС- g -ПAA $_N$ 1 (1), ПВС- g -ПAA $_N$ 2 (2) та ПВС- g -ПAA $_N$ 3 (3). $T=298$ К.

g -ПAA $_N$ 1-3 (табл. 3) суттєво перевищують аналогічні значення для зразків ПВС- g -ПAA $_N$ з відносно короткими ланцюгами ПAA [11]. В цьому проявляється важлива роль довжини прищеплених ланцюгів (для яких вода є селективним розчинником) як фактора забезпечення розчинності всього макроклубка. Якби основним ланцюгом був ПAA, а прищепленими — ланцюги ПВС, можна було б очікувати оберненого ефекту: погіршення розчинності макроклубка при збільшенні $M_{\text{ПВС}}$.

Зміну приведеної в'язкості водних розчинів прищеплених кополімерів у залежності від їх концентрації відображають дані рис. 4. Вимірювання в'язкості розчинів проводили на віскозиметрі типу Оствальда ($\tau_0=83.5$ с при $T=298$ К).

Видно, що в широкій області концентрацій $0.15 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3} \leq C \leq 0.8 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ криві в'язкості мають лінійні ділянки, але при $C < 0.15 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ їх характер змінюється, причому найбільш суттєво для ПВС- g -ПAA $_N$ 2 (крива 2). Для даного зразка при сильному розведенні розчину спостерігається різке зростання $\eta_{\text{сп}}/C$, що свідчить про руйнування Інтра-ПК. Причина цього обговорена нами раніше [14]. Вона пов'язана з наявністю на щепленнях деякої кількості гідролізованих акриламідних ланок з йоногенними $-\text{COOH}$ групами, що приводить до поліелектролітного набухання при значних розведеннях розчину кополімеру. Більш цікавим є питання про те, чому саме в цьому зразку спостерігається цей ефект. Відповісти на нього можна, спираючись

Т а б л и ц я 3

Молекулярні і термодинамічні характеристики прищеплених кополімерів *

Кополімер	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_{\text{ПВС-}g\text{-ПAA}_N} \cdot 10^{-6}$	Z	$A_2 \cdot 10^9, \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль} \cdot \text{кг}^{-2}$	$(R^2)_z^{1/2}, \text{ нм}$
ПВС- g -ПAA $_N$ 1	6.920	3.460	2	1.18	299
ПВС- g -ПAA $_N$ 2	3.812	3.812	1	1.55	253
ПВС- g -ПAA $_N$ 3	18.832	4.708	4	1.66	777

* За даними світлорозсіювання значення $N = 9$ для всіх зразків кополімерів.

на дані світлорозсіювання. Дійсно, саме зразок ПВС-*g*-ПАА_{N2} знаходиться у воді в молекулярно-дисперсному стані, в той час як інші два утворюють надмолекулярні структури з різною кількістю макроклубків. При сильному розведенні розчинів 1-го та 2-го зразків за рахунок електростатичного відштовхування –COO[–] груп на прищеплених ланцюгах відбувається, перш за все, руйнування асоціатів макромолекул, а структура ІнтраПК у дослідженому інтервалі концентрацій зберігається незмінною. З даних рис. 4 розраховували гідродинамічні параметри кополімерів у розчині. Значення характеристичної в'язкості ($[\eta] = 0.91, 0.90, 1.06 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$) та віскозиметричної константи Хаггінса ($K = 1.22, 0.29 \text{ і } 0.25$) для 1-го, 2-го та 3-го зразків відповідно визначали шляхом екстраполяції лінійних ділянок кривих $I-3$ до $C \rightarrow 0$, розрахунку тангенсів кутів нахилу цих ділянок до осі абсцис і використання відомої формули Хаггінса [15].

В цілому, зміна $[\eta]$ і віскозиметричної константи Хаггінса в залежності від M щеплень повністю узгоджується з характером зміни z -середнього радіуса інерції макроклубків і другого віріального коефіцієнта A_2 в табл. 3. Зокрема, значення K зменшуються при підвищенні $M_{\text{ПAA}}$, що свідчить про посилення взаємодії між кополімером і розчинником, тобто про покращення його розчинності у воді. Одночасно значення $[\eta]$ в ряду кополімерів проходить через слабкий мінімум і далі знов зростає. В кількісному відношенні зростання $[\eta]$ при переході від ПВС-*g*-ПАА_{N2} до ПВС-*g*-ПАА_{N3} (всього на 18 %) зовсім не узгоджується з підвищенням більш, ніж у 3 рази z -середнього радіуса інерції в табл. 3. Така розбіжність результатів світлорозсіювання і віскозиметрії може бути лише в тому випадку, якщо утворені асоціати не є дуже міцними і руйнуються під впливом навіть тих слабких градієнтів швидкості течії, які існують у капілярному віскозиметрі [16]. З такої точки зору стає очевидним, що набухли у воді макромолекули ПВС-*g*-ПАА_{N3} утворюють слабкі асоціати, які добре зберігаються в статичному режимі вимірювань (світлорозсіювання) і руйнуються в динамічному режимі, тобто в процесі течії через капіляр віскозиметра.

Основним результатом проведених досліджень є встановлення ефекту "відчуження" ланцюгів ПАА в прищеплених кополімерах від основних ланцюгів ПВС, коли M щеплень стає більшою, ніж певне "критичне" значення. Одним з під-

тверджень наявності такого ефекту є сильне набухання макромолекул ПВС-*g*-ПАА_{N3} у розчинах з утворенням об'ємних пухких асоціатів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы изменения в системе водородных связей в привитых сополимерах полиакриламида к поливинилового спирту (ПВС-*g*-ПАА_N) в зависимости от молекулярной массы (длины) привитых цепей. Обнаружен эффект "отчуждения" прививок от основной цепи при увеличении их молекулярной массы выше определенного критического значения ($M_v^* \text{ ПAA} = 4.3 \cdot 10^5$ при $N=9$). Проведена корреляция между перераспределением водородных связей и поведением макромолекул в водных растворах. Установлено улучшение термодинамического качества воды по отношению к ПВС-*g*-ПАА_N при увеличении $M_{\text{ПAA}}$. Показано, что в растворах сополимеров эффект "отчуждения" прививок приводит к набуханию макроклубков и образованию ими рыхлых ассоциатов.

SUMMARY. The changes in hydrogen bonds system in polyacrylamide to poly(vinyl alcohol) graft copolymers (PVA-*g*-PAA_N) depending on the graft molecular weight (length) were investigated. The effect of graft "detachment" from the main chain at their molecular weight increase more than some critical value ($M_v^* \text{ PAA} = 4.3 \cdot 10^5$ at $N=9$) have been revealed. The correlation between redistribution of hydrogen bonds and behavior of the graft copolymer macromolecules in aqueous solutions has been carried out. The improving of thermodynamic quality of water in respect of PVA-*g*-PAA_N at M_{PAA} increase was ascertained. It was shown that the effect of graft "detachment" results in macrocoils swelling and forming of friable aggregates.

1. *Ташмухамедов С.А., Тиллаев Р.С., Акбаров Х.И., Хамракулов Г.* Термодинамические свойства растворов привитых сополимеров. -Ташкент: ФАН, 1989.
2. *Ruhe J., Ballauff M., Biesalski M. et al.* // Adv. Polym. Sci. -2004. -**165**. -P. 79—150.
3. *Бирштейн Т.М., Амосков В.М.* // Высокомолекуляр. соединения. -2000. -**42**, № 12. -С. 2286—2327.
4. *Hong-Quan Xie, Dong Xie.* // Progr. Polym. Sci. -1999. -**24**. -P. 275—313.
5. *Загданская Н.Е., Желтоножская Т.Б., Сыромятников В.Г.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. -№ 3. -С. 53—58.
6. *Паписов И.М.* // Высокомолекуляр. соединения. -1997. -**39**, № 3. -С. 562—574.
7. *Мельник Н.П., Желтоножская Т.Б., Момот Л.Н. и др.* // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 5. -С. 539—543.
8. *Пермякова Н.М., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 9. -С. 57—62.
9. *Zheltonozhskaya T., Demchenko O., Kutsevol N. et al.* // Polym. Special Appl. (Poland). -2002. -P. 242—249.

10. Желтоножська Т.Б., Мельник Н.П., Момот Л.М., Усков І.О. // Укр. хім. журн. -1993. -**59**, № 6. -С. 658—664.
11. Желтоножська Т.Б., Куцевол Н.В., Вітовецька Т.В. та ін. // Там же. -2002. -**68**, № 8. -С. 121—126.
12. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. -М.: Химия, 1990.
13. Де Жен П.Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. -М.: Мир, 1982.
14. Zheltonozhskaya T.B., Melnik N.P., Ostapchenko S.G. et al. // Ukr. Polym. J. -1995. -**4**, № 3-4. -Р. 37—151.
15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. -М.: Мир, 1983. -Т. 1.
16. Повх И.Л., Погребняк В.Г., Торяник А.И. // Инж.-физ. журн. -1979. -**37**, № 4. -С. 581—588.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.12.2005

УДК 547.391

О.М. Лазутіна, В.А. Волошинець, О.А. Македонський, А.Д. Стахурський

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ТЕТРАМЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

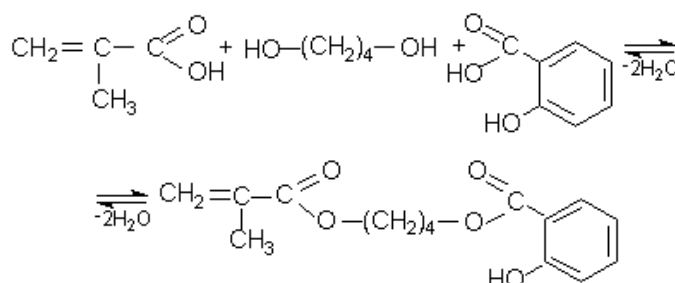
З метою направлено синтезу нового комомеру — діестеру на основі метакрилової кислоти, тетраметиленгліколю та саліцилової кислоти, призначеного для модифікації поліалкілметакрилатних полімерів, проведено кінетичне дослідження реакції естерифікації. Розраховані константа швидкості, енергія активації та передекспоненціальний множник. Будову отриманих моно- та діестерів доведено даними елементного аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії. Кріоскопічним методом встановлено молекулярні маси естерів.

Одним із варіантів підвищення якості існуючих полімерів та розширення їх функціональних можливостей є синтез та використання для модифікації нових багатофункціональних комомерів. Зручним способом отримання органічних сполук з різними функціональними групами в молекулі є реакція естерифікації, закономірності якої вперше вивчав Меншуткін [1], а пізніше займалися і інші автори [2—4].

Враховуючи викладене вище, авторами для модифікації поліалкілметакрилатних полімерів запропоновано та синтезовано діестер на основі метакрилової кислоти (МАК), тетраметиленгліколю (ТМГ) та саліцилової кислоти (САК) — нову багатофункціональну сполуку, що містить у своєму складі ароматичну систему в поєднанні з гідроксильною групою, естерні групи, неполярну вуглеводневу ділянку та реакційно здатний ненасичений зв'язок [5]. Оскільки дані про властивості та одержання такої сполуки відсутні у літературі, нами було проведено кінетичне дослідження окремої та сумісної естерифікації тетраметиленгліколю метакриловою та саліциловою кислотами та вивчено властивості отриманих моно- та діестерів.

Естерифікацію проводили за класичною схемою — в присутності кислотного каталізатору та

в умовах зсуву рівноваги азеотропною відгонкою води, що утворюється під час реакції:



Як розчинник використовували бензол (200 % мас. на вихідні компоненти), як каталізатор — концентровану сірчану кислоту (0.06 моль/л), як інгібітор полімеризації — суміш іонулу з одноклористою міддю [4]. Реагенти брали у еквімольному співвідношенні.

Під час кінетичного дослідження конверсію контролювали за кількістю утвореної в ході реакції води та кислотним числом естеризату. Естерифікацію проводили при змінній температурі, тому константа швидкості змінювалась впродовж експерименту, що дало змогу визначити енергію активації та передекспоненціальний множник.

Проведене також дослідження утворення ес-