

9. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Новиков Г.Ф., Чукилин А.В., Богданова Л.М. и др. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.,Б. -2000. -42. -№ 7. -С. 1228—1237.
11. Иржак Т.Ф., Варюхин С.Е., Ольхов Ю.А. и др. //

- Там же. Сер. А. -1997. -39, № 4. -С. 671—676.
12. Graessley W.W. // Adv. Polym. Sci. -1982. -47, № 1. -Р. 67.
13. Keller A. // Int. Symp. On Macromolecules "Macroakron 94". -Akron, USA, 1994. -Р. 2.

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Надійшла 05.03.2005

УДК 678.01:539.2-13:744.72:745.842-405

О.В. Демченко, Т.Б. Желтоножська, С.О. Філіпченко, В.Г. Сиром'ятніков

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З РІЗНОЮ ДОВЖИНОЮ ЩЕПЛЕНЬ У БЛОЧНОМУ СТАНІ

Представлені результати дослідження структурних переходів та термічної поведінки при термоокиснювальній деструкції прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту з різною довжиною щеплень. Встановлено, що сумісність полімерних компонентів реалізується в певній області довжини щеплень, яка не перевищує деяке критичне значення при заданій їх густині. Показано, що природу топохімічних перетворень у даних сполуках під дією теплового поля визначають їх структурні особливості, пов'язані з перерозподілом водневих зв'язків у структурі кополімерів в залежності від довжини прищепленого ланцюга.

Молекулярна маса (довжина) щеплених ланцюгів — важлива характеристика, при варіюванні якої можна впливати на структуру та властивості прищеплених кополімерів. Але її роль ще недостатньо розкрита. Складність виявлення впливу молекулярної маси щеплень "у чистому вигляді" обумовлена необхідністю одержання зразків з однією і тією ж густиною щеплень та їх вузьким молекулярно-масовим розподілом. Раніше [1, 2] нами було встановлено вплив густини щеплень на структуру прищеплених кополімерів, одержаних методом радикальної щепленої полімеризації і утворених хімічно комплементарними полівініловим спиртом (ПВС) та поліакриламідом (ПАА). Показано [1], що мікрофазове розділення у кополімерах ПВС-*g*-ПАА_{*N*} з високою густиною щеплень обумовлене існуванням разом з областями сумісності полімерних компонентів доменів, утворених сегментами щеплених ланцюгів, які не взаємодіють з основним ланцюгом із-за стеричних перешкод. Встановлено [2], що міжланцюгові зшивки за типом основа—щеплення та щеплення—щеплення, які виникають у макромолекулах кополімерів при нагріванні ще до початку деструкції, по-різному, в залежності від густини щеплень, впливають на подальший процес їх деструкції. Метою даної роботи є дослідження впливу молекулярної маси прищеплених ланцюгів полі-

акриламід при їх постійній густині на структуру прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} методами термічного аналізу.

Синтез та визначення молекулярних характеристик прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} детально розглянуті в роботах [2, 3], тому в представленій роботі не описані. Довжину молекулярної маси прищепленого ланцюга під час синтезу змінювали, варіюючи співвідношенням концентрації мономеру, ініціатора Се (IV) та ПВС. Досліджували ряд зразків прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_{*N*} з густиною $N=9$ та молекулярною масою щеплень $3.72 \cdot 10^5$, $4.3 \cdot 10^5$ та $5.1 \cdot 10^5$ для зразків 1—3 відповідно. Для порівняння досліджували зразок ПАА1 Оріана (Україна) з $M_V=2.72 \cdot 10^6$ та ступенем гідролізу акриламідних ланок ~11 % і ПАА2, синтезований за тією ж методикою, що й прищеплені кополімери [2] з $M_V=4.4 \cdot 10^6$ та ступенем гідролізу акриламідних ланок ~1 %, а також зразок ПВС (Японія) з $M_V=4 \cdot 10^4$ та вмістом залишкових ацетатних груп ~33 %.

Структурні переходи в зразках ПВС-*g*-ПАА_{*N*}, а також в індивідуальних ПВС та ПАА1 визначали методом диференційної скануючої калориметрії за допомогою мікрокалориметра DSC-210 і термоаналізатора 1090 фірми Du Pont [1]. Швидкість нагрівання зразків складала 16 град/хв, досліджуваний інтервал температур дорівнював

© О.В. Демченко, Т.Б. Желтоножська, С.О. Філіпченко, В.Г. Сиром'ятніков, 2006

313—533 К, наважки зразків складала 4—11 мг. Так як зразки містили іммобілізовану та адсорбовану воду, що видаляється при нагріванні, наважки досліджували у відкритих капсулах. Зміну теплових потоків у деяких полімерних зразках вимірювали відносно еталону — кристалу саффіру. Далі розраховували криві зміни теплоємності C_p від температури, використовуючи співвідношення:

$$C_p(T) = C_p^0 \cdot \frac{l}{l^0} \cdot \frac{m^0}{m},$$

в якому C_p^0 — теплоємність саффіру при конкретній температурі, l^0 та l — відстані термограм саффіру та полімерного зразка при певній температурі від базової лінії, m та m^0 — маси кристалу саффіру (61.66 г) та зразка полімеру. З отриманих кривих розраховували величини стрибків теплоємності ΔC_p при переході склування.

Дослідження стійкості прищеплених кополімерів до термоокиснювальної деструкції здійснювали методом ДТА в неізотермічному режимі на дериватографі Q-1500 "квази" системи Паулік-Паулік-Ердей в інтервалі 293—973 К із швидкістю нагрівання 2.5 град/хв на повітрі. Як еталон використовували Al_2O_3 . Наважки зразків полімерів складала 19—20 мг. Для кожного зразка одночасно реєстрували криву втрати маси (ТГ), криву швидкості втрати маси (ДТГ) та зміни теплових потоків (ДТА). За цими кривими визначали основні параметри термоокиснювальної деструкції прищеплених кополімерів та індивідуальних ПВС і ПАА₂. Температури початку T_p та кінця T_k окремих стадій деструкції визначали за кривими ДТГ наступним чином [4]: через ділянку кривої ДТГ, що передує перегину, та ділянку, що розташована за перегином, проводили прямі лінії, точка перетину яких, спроектована на вісь температур, давала шукану температуру. За температуру початку термічної деструкції прищепленого кополімеру T_d приймали температуру початку першої стадії деструкції. Також визначали кількість стадій деструкції, температурний інтервал ΔT , втрату маси зразком, температуру максимальної швидкості втрати маси T_{max} і характер теплових ефектів (ендо- чи екзо-) для окремих стадій деструкції. Кінетичні параметри першої та другої стадій деструкції — енергію активації E , порядок реакції n , константу швидкості реакції k та частотний фактор Z розраховували за кривими ТГ і ДТГ за допомогою комп'ютерної програми, що базується на методі найменших квадратів [5] з використанням моди-

фікованого кінетичного рівняння Ареніуса в матричній формі [6].

На рис. 1 приведені ДСК термограми для прищеплених кополімерів та індивідуальних полімерів. Для поліакриламід (рис. 1, крива 1), який відноситься до аморфних полімерів, спостерігається великий ендотермічний пік випаровування води, стрибок теплоємності, характерний для переходу склування (α -релаксаційний перехід [7]), і далі — невеликий ендотермічний пік, який можна віднести до відомого для аморфних полімерів переходу рідина—рідина (liquid—liquid чи l -перехід) [7], при якому відбувається "плавлення сегментів" [8], тобто втрата ланками макромолекули кооперативності руху в межах сегменту. Для ПВС (рис. 1, крива 2), який є напівкристалічним полімером, чітко проявляється перехід склування аморфної фази як стрибок теплоємності в області відносно низьких температур та процес плавлення кристалічної фази полімеру як великий ендотермічний пік в області високих температур (495 К). Знайдені з термограм параметри пере-

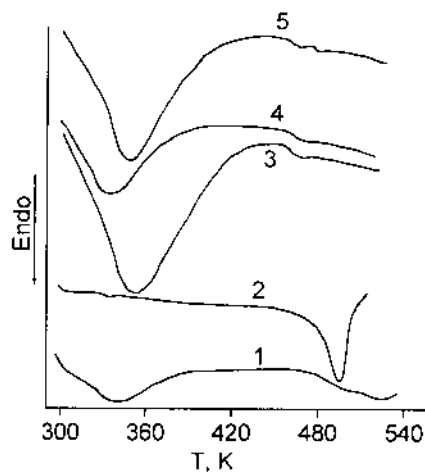


Рис. 1. ДСК термограми для: 1 — ПАА1; 2 — ПВС; 3, 4, 5 — зразків прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_N1, ПВС-*g*-ПАА_N2 та ПВС-*g*-ПАА_N3.

ходу склування, відносна похибка визначення яких складає $\pm 0.1\%$, а саме: температура ΔT_c , температурний інтервал T_c та в деяких випадках величина стрибка теплоємності ΔC_p представлені в табл. 1. У досліджених зразках прищеплених кополімерів (рис. 1, криві 3—5) кристалічна фаза ПВС відсутня. Для зразків 1, 2 (криві 3, 4, табл. 1) спостерігається тільки один стрибок теплоємності, що свідчить про повну сумісність полімерних компонентів у цих кополімерах. Однак для третього зразка з найбільшою довжиною щеп-

Т а б л и ц я 1

Параметри переходу склування

Зразок	T	ΔT	$C_{\text{Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}}$	$T_c, \text{К}^*$
	К			
ПАА1	461	21	0.65	—
ПВС	331.5	8	0.41	—
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N1}	460	8	—	458.6
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N2}	462	7	—	459.0
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N3}	459	12.5	0.61	—
	472	4	0.12	—

* Температура склування, розрахована за рівнянням Кочмана–Караца.

лень на термограмі (крива 5) з'являється другий стрибок теплоємності в області більш високих температур, що свідчить про мікрофазове розділення в структурі даного кополімеру (крива 5, табл. 1). Подібний ефект спостерігається в полімерних сумішах ПВС+ПАА, які утворюють інtermолекулярний полімер-полімерний комплекс постійного складу, коли існує надлишок поліакриламід, який не взаємодіє з полівініловим спиртом [9]. Таким чином, в структурі ПВС-*g*-ПАА_{N3} поряд з областями сумісності обох полімерних компонентів з'являються домени (мікрообласті), утворені тільки сегментами ПАА. Причиною цього, очевидно, є відносно велика довжина прищеплених ланцюгів, яка приводить до перекривання і взаємодії сегментів ПАА на далеких відстанях від ланцюга ПВС. Одержаний результат підтверджує ефект відчуження і витягування щеплень у різні боки від основного ланцюга, коли їх молекулярна маса перевищує деяке критичне значення [3]. Для зразків 1, 2, які характеризуються однією T_c , цікаво було порівняти експериментально знайдені температури склування з розрахованими значеннями T_c' для сумісних полімерних сумішей такого ж складу, як і вміст полімерних компонентів в прищеплених кополімерах. Для цього у співвідношенні Кочмана–Караца [10]:

$$\ln\left(\frac{T_c'}{T_{c1}}\right) = \frac{w_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot \ln(T_{c2}/T_{c1})}{w_1 \cdot \Delta C_{p1} + w_2 \cdot \Delta C_{p2}}$$

використовували значення T_c і ΔC_p для індивідуальних ПВС і ПАА1 та їх масову частку в кополімері. Якщо для ПВС-*g*-ПАА_{N1} обидва значення (T_c і T_c') в цілому узгоджуються, то для

ПВС-*g*-ПАА_{N2}, який характеризується найбільшою кількістю Н-зв'язків основа—щеплення та найменшою кількістю Н-зв'язків щеплення—щеплення, встановлених методом ІЧ-спектроскопії [3], вони відрізняються одне від одного (табл. 1). Для третього зразка, в якому спостерігалось мікрофазове розділення, визначали величини ΔC_p обох переходів склування (табл. 1). За допомогою рівняння Кочмана–Караца розраховували масову долю окремих мікрофаз. Було встановлено, що більша частина ПАА ($w_1=0.85$) знаходиться в областях сумісності полімерних компонентів і лише невелика доля сегментів ПАА ($w_2=0.15$) утворює окрему мікрофазу з більш високою T_c , ніж індивідуальний полімер. Маючи значення T_c і ΔC_p для областей сумісності полімерних компонентів в ПВС-*g*-ПАА_{N3}, можна було з'ясувати ще одне важливе питання. Відомо, що в таких складних гетерополімерних системах як блок- та прищеплені кополімери наявність однієї T_c не завжди відповідає повністю гомогенній структурі, в якій сегменти полімерних компонентів рівномірно змішані по всьому об'єму зразка [11]. Можливі ситуації неповного фазового розділення, при яких в структурі полімеру з'являються області, збагачені сегментами одного компоненту і області, збагачені сегментами другого компоненту, однак ці області не утворюють окремих мікрофаз [11, 12]. У такому випадку за підходом Коберштайна–Льонга [12] можна розрахувати склад цих областей і оцінити ступінь гомогенності чи гетерогенності структури. Спочатку розраховували масову долю ПВС в областях, збагачених його сегментами:

$$\omega_{1,S} = T_{c1} \cdot (T_{c,S} - T_{c2}) / [T_{c2} \cdot (T_{c1} - T_{c,S}) + T_{c1} \cdot (T_{c,S} - T_{c2})]$$

У цій формулі T_{c1} і T_{c2} — температури склування індивідуальних ПВС і ПАА1, а $T_{c,S}$ — температури склування "м'якої" мікрофазі ПВС-*g*-ПАА_{N3}, яку ми позначили як область сумісності полімерних компонентів. Таким чином одержали значення $\omega_{1,S}=0.011$. Далі розраховували загальну масову долю областей, що збагачені сегментами ПВС, за рівнянням:

$$W_1 = \Delta C_{p1,S} / [\Delta C_{p1} \cdot \omega_{1,S} + \Delta C_{p2} \cdot (1 - \omega_{1,S})],$$

в якому ΔC_{p1} і ΔC_{p2} — величини стрибків теплоємності при розсклуванні ПВС і ПАА1, а $\Delta C_{p1,S}$ — аналогічна величина для переходу склування в "м'якій" мікрофазі ПВС-*g*-ПАА_{N3}. Згідно з роз-

рахунком, $W_1=0.937$. Масова доля ПВС в цьому зразку за даними елементного аналізу становить 0,018, що в перерахунку на "м'яку" мікрофазу дорівнює 0,021. Враховуючи малий вміст ПВС і можливість різноманітних експериментальних помилок при визначенні відповідних фізико-хімічних величин, можна говорити про те, що величини масової долі ПВС і $\omega_{1,S}$ близькі. З іншого боку видно, що значення W_1 наближається до одиниці. На основі цих розрахунків стає очевидним, що "м'яка" мікрофаза даного кополімеру дійсно має гомогенну морфологію.

Таким чином, враховуючи сумісність ПВС і ПАА [9], можна зробити висновок, що мікрофазове розділення, яке спостерігається в структурі ПВС-*g*-ПАА_N3, коли довжина прищеплених ланцюгів при заданій їх кількості стає більшою за певне критичне значення, не є проявом несумісності полімерних компонентів, а є результатом специфічної розгалуженої будови прищепленого кополімеру та перерозподілу інтрамолекулярних Н-зв'язків при зміні довжини щеплень.

Важливою складовою структурних досліджень даного ряду прищеплених кополімерів було визначення їх стійкості до термоокиснювальної деструкції в залежності від будови і у порівнянні з індивідуальними ПВС і ПАА2 методом ДТА. На рис. 2, *a–в* представлені криві ТГ, ДТГ та ДТА відповідно. Перша сходинка на кривих ТГ, перший максимум на кривих ДТГ і перший ендотермічний пік на кривих ДТА для гідрофільних полімерів відповідають, як відомо [13], процесу випаровування води. За першою сходинкою випаровування води проходить процес термоокиснювальної деструкції. У всіх випадках він протікає у три стадії. Деструкція індивідуальних полімерів в інертній атмосфері добре вивчена [14–16]. Присутність кисню надає характерні особливості процесу термічної деструкції полімерів, змінюється характер теплових ефектів [17, 18]. Як вважають автори роботи [19], кисень майже не впливає на температуру початку та кінця термоокиснювальної деструкції, яка залежить тільки від хімічної структури полімерів. Помітний вплив кисню починається тоді, коли при високій температурі стає можливим його приєднання до слабких зв'язків С–Н полімеру з утворенням нестійких груп або коли внаслідок розриву слабких зв'язків С–С виникають алкільні радикали. Приєднання кисню до зв'язків С–Н та алкільних радикалів протікає з виділенням тепла (для останньої реакції тепловий ефект складає 120 кДж·моль [20]). Тому цей процес одразу фіксується по появи

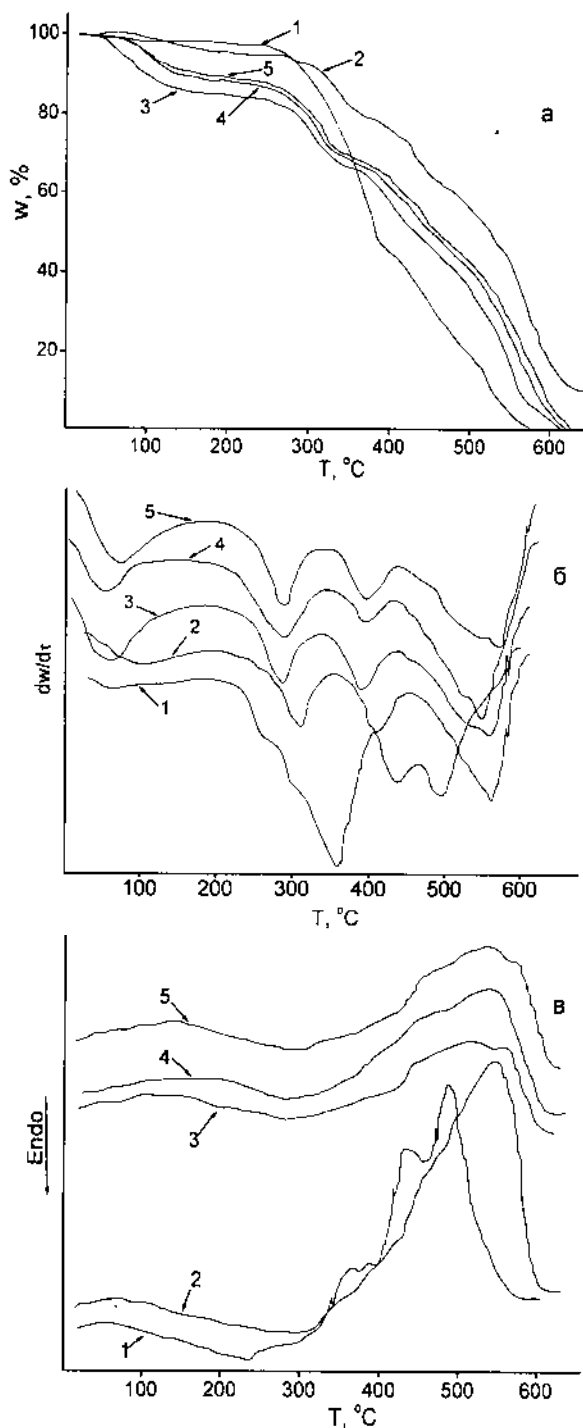


Рис. 2. ТГ (*a*), ДТГ (*б*) та ДТА-криві (*в*) для: 1 — ПВС; 2 — ПАА2; 3, 4, 5 — зразків прищеплених кополімерів ПВС-*g*-ПАА_N1, ПВС-*g*-ПАА_N2, ПВС-*g*-ПАА_N3.

екзотермічних ефектів на ДТА-кривих. Чітко встановлено, що окиснення полімерів розвивається за механізмом ланцюгових реакцій [19, 20].

Аналізуючи літературні дані [17—22] та одержані в попередній роботі [2] експериментальні результати, запропоновано механізм хімічних перетворень, що відбуваються в ПВС і ПАА2. Перша стадія термоокиснювальної деструкції ПВС, що протікає з найбільшою втратою маси зразка (рис. 2, а, крива 1), має складний характер в результаті одночасного протікання декількох хімічних процесів [16] та наявності у цьому зразку великої кількості залишкових ацетатних груп. Разом з процесами дегідратації починається окиснення полімерних ланцюгів, про що свідчить екзотермічний ефект (рис. 2, в, крива 1). Розвиток процесів окиснення відбувається на другій стадії деструкції ПВС, де спостерігається незначна втрата маси полімеру та екзотермічний ефект. Третя стадія деструкції ПВС, що супроводжується найбільшим екзотермічним ефектом, відповідає, очевидно, процесам масового розпаду алкільних, пероксильних, алкоксильних радикалів, а також пероксидних груп [17].

Хімічні перетворення, що відбуваються в ПАА2 з відносно невисокою втратою маси на першій стадії деструкції, які детально розглянуті в роботі [2], включають різноманітні хімічні процеси без участі кисню: утворення циклічних імідів, ангідридів змішаного типу, дегідратація ланцюгів тощо. Особливу увагу привертають процеси формування окремих міжланцюгових зшивок (міжланцюгові імідиди), що протікають в ПАА ще до початку деструкції [20] завдяки наявності в полімері кооперативної системи водневих зв'язків двох типів: *транс*-мультимерів і *цис-транс*-мультимерів амідних груп [3]. Відомо [19], що саме утворення водневих зв'язків між певними хімічними групами приводить до значних змін у відстанях між атомами цих груп, тобто посилюється напруженість ковалентних зв'язків у таких групах. В результаті енергія, що необхідна для термічного розриву ковалентних зв'язків, може зменшуватись у порівнянні з енергією розриву аналогічних зв'язків у ненапруженому стані. Саме зшиванням ланцюгів ПАА можна пояснити існування знайденого нами (рис. 2, а, крива 2) та отриманого авторами роботи [14] сухого залишку, що утворюється в результаті його термоокиснювальної деструкції. На другій стадії деструкції ПАА2, що супроводжується невеликим екзотермічним ефектом та більш високою втратою маси, ніж на першій стадії, розвиваються процеси розкладу циклічних ангідридів та імідів з утворенням нітрилів [14, 15]. Крім того, починаються процеси приєднання кисню і накопичення алкіль-

них, алкоксильних та пероксильних радикалів на полімерних ланцюгах. На третій стадії деструкції ПАА2, де спостерігається найбільший екзотермічний ефект та найбільша втрата маси, відбувається масовий розпад вказаних радикалів та повна деградація полімерних ланцюгів [17, 18].

Перша стадія деструкції кополімерів починається при температурі, яка є меншою чи досягає відповідну для ПВС (найменш термостабільного серед індивідуальних полімерів). Однак температура кінця їх деструкції виявляється близькою до аналогічної для ПАА2. У ряду зразків 1–3 при збільшенні молекулярної маси щеплень спостерігаються наступні зміни параметрів деструкції: зростання величини T_d ; підвищення T_k деструкції; зменшення температурного інтервалу першої стадії деструкції, що супроводжується ендотермічним ефектом; зменшення температурного інтервалу третьої стадії деструкції, для якої характерний максимальний екзотермічний ефект; скорочення всього температурного інтервалу деструкції. Отже, при збільшенні молекулярної маси щеплень у кополімерах, з одного боку, дещо збільшується їх T_d , однак з другого — зростає швидкість їх повного розкладу. Останнє вказує на розрихлення структури ПВС-*g*-ПАА_N із збільшенням довжини щеплень. Саме завдяки цьому різноманітні елементи структури стають більш доступними для проникнення кисню та видалення газоподібних продуктів розкладу, відповідно, термоокиснювальна деструкція прискорюється. Ці дані фактично стверджують ефект "відчуження" щеплень від основного ланцюга із збільшенням їх довжини [3]. Цікаву інформацію дав розрахунок формально-кінетичних параметрів [22] окремих стадій деструкції (табл. 2). Нагадаємо, що кінетика хімічних перетворень в макромолекулах визначається "ефектом сусіда", тобто може прискорюватись або уповільнюватись із-за наявності реакційно здатних груп у полімері [22, 23], а кінетика реакцій окиснення полімерів суттєво залежить від розчинності кисню у полімерній масі та від його дифузії до активних центрів полімерних ланцюгів [17, 23].

Видно, що процеси деструкції ПВС і ПАА2 протікають за різними механізмами, оскільки кінетичні параметри окремих стадій деструкції для них значно відрізняються. Найбільш цікавими є дані для першої стадії деструкції кополімерів, на якій відбуваються хімічні перетворення без участі кисню. Відзначимо більш високі значення n для всіх зразків кополімерів у порівнянні з ПАА (табл. 2), що свідчить про більш складний харак-

Т а б л и ц я 2

Формально-кінетичні параметри перших двох стадій термоокиснювальної деструкції

Зразок	Стадія	$E_{\text{акт}},$ кДж·моль ⁻¹	n	Z	k
				с ⁻¹	
ПВС	I	59.2	0.83	$6.11 \cdot 10^3$	0.064
	II	312.0	2.03	$4.90 \cdot 10^{22}$	0.174
ПАА2	I	143.9	1.15	$1.34 \cdot 10^{12}$	0.113
	II	165.2	1.40	$6.13 \cdot 10^{11}$	0.110
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 1	I	112.8	1.57	$5.45 \cdot 10^9$	0.111
	II	193.8	1.87	$4.16 \cdot 10^{14}$	0.146
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 2	I	233.7	2.99	$2.52 \cdot 10^{21}$	0.365
	II	123.5	1.50	$4.05 \cdot 10^8$	0.085
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 3	I	134.2	1.64	$4.48 \cdot 10^{11}$	0.158
	II	149.1	1.63	$4.73 \cdot 10^{10}$	0.118

тер хімічних реакцій в зразках кополімерів, ніж в ПАА, на першій стадії деструкції. В ряду прищеплених кополімерів зі збільшенням молекулярної маси щеплень параметри E , n , Z та k проходять через максимум (для ПВС-*g*-ПАА_N2), а потім зменшуються. Для нього вказані параметри є більшими, ніж для ПАА2. Процеси, що відбуваються при деструкції ланцюга ПВС, який присутній у макромолекулах кополімеру, не можуть бути причиною такого зростання кінетичних параметрів першої стадії деструкції кополімеру у порівнянні з ПАА, оскільки масова частка цього полімеру в досліджуваному зразку ПВС-*g*-ПАА_N складає всього декілька відсотків. Основною причиною такого ефекту є, очевидно, наявність в ПВС-*g*-ПАА_N кооперативної системи Н-зв'язків між основним та прищепленими ланцюгами, а також топохімічні перетворення, що відбуваються в цій системі ще до початку деструкції. Можна передбачити, що утворення у структурі кополімеру хоча б декількох зв'язок (через складні етерні групи і далі зв'язки С–С) між ПВС та ПАА при $T < T_d$ [21] приведе до зближення обох полімерних ланцюгів та буде стимулювати на першій стадії деструкції утворення міжланцюгових етерних груп, що супроводжується виділенням аміаку. На нашу думку, тільки такою реакцією і "ефектом сусіда" можна пояснити практично у три рази більшу швидкість втрати маси зразком ПВС-*g*-ПАА_N2 у порівнянні з ПАА2 (табл. 2). Максимальні значення E та n для ПВС-*g*-ПАА_N2, які корелюють з найбільшою кількістю Н-зв'язків ти-

пу основа—щеплення [3] і більшою T_c в даному зразку у порівнянні з T_c ПАА1 (табл. 1), вказують на найбільш сильну взаємодію полімерних компонентів у даному кополімері. При зменшенні для ПВС-*g*-ПАА_N1 та збільшенні для ПВС-*g*-ПАА_N3 молекулярної маси щеплень у порівнянні з другим зразком відносна кількість водневих зв'язків між ПВС та ПАА зменшується [3]. Тому на першій стадії деструкції цих зразків вклад вказаних вище хімічних перетворень зменшується і значення формально-кінетичних параметрів наближаються до аналогічних для ПАА2.

У зміні кінетичних параметрів другої стадії деструкції кополімерів в залежності від молекулярної маси не можна виявити якоїсь закономірності. Однак можна побачити певну систему в зміні E , n і k при переході від першої до другої стадії деструкції практично для всіх полімерних зразків (табл. 2). Цю систему можна сформулювати таким чином: чим

більш інтенсивно (з більшою енергією активації, порядком реакції і швидкістю) розвивається термоокиснювальна деструкція на першій стадії, тим більш повільно вона йде на другій стадії і навпаки. Така цікава взаємозалежність двох перших стадій є певним свідченням того, що кожен полімер перед третьою стадією масового розкладу повинен вийти на певний рівень завершення хімічних перетворень у полімерних ланцюгах і накопичення вільних радикалів. Важливим аргументом на користь точки зору про повне завершення хімічних перетворень (з ендоефектами) за перші дві стадії термоокиснювальної деструкції є те, що значення T_n для третьої стадії деструкції вказаних полімерів близьке чи збігається зі значенням T_k для другої (останньої) стадії термічного розкладу ПАА та відомих прищеплених кополімерів за участю ПАА і полісахаридів в інертній атмосфері [14, 24].

Таким чином, природу топохімічних перетворень в ПВС-*g*-ПАА_N під дією теплового поля визначають структурні особливості прищеплених кополімерів, пов'язані з перерозподілом водневих зв'язків в їх структурі в залежності від довжини прищепленого ланцюга.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты исследования структурных переходов и термического поведения при термоокислительной деструкции привитых сополимеров полиакриламида к поливинилового спирту с разной длиной прививок. Установлено, что совместимость полимерных компонентов реализуется в определенной об-

ласти длины прививок, которая не превышает некоторое критическое значение при заданной их плотности. Показано, что природу топохимических преобразований в данных соединениях под действием теплового поля определяют их структурные особенности, связанные с перераспределением водородных связей в структуре сополимеров в зависимости от длины привитой цепи.

SUMMARY. The results of investigations of structural transitions and thermal behavior during thermooxidative degradation of polyacrylamide-poly(vinyl alcohol) graft copolymers with different number of grafts are presented. It was ascertained that compatibility of polymer components is realized in certain range of the grafts length, which is not exceeding some critical value at their specified density. It was shown that the structural peculiarities, connected with the redistribution of hydrogen bonds in copolymer structure depending on the graft length are determined the nature of topochemical transformations in these compounds under thermal field action.

1. Demchenko O.V., Kutsevol N.V., Zheltonozhskaya T.B., Syromyatnikov V.G. // *Macromol. Symp.* -2001. -**166**. -P. 117—122.
2. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* -2004. -**A46**, № 5. -С. 839—842.
3. Желтоножская Т.Б., Демченко О.В., Куницька Л.Р., Сиромятников В.Г. // *Укр. хим. журн.* -2006. -№ 6. -С. 118—125.
4. Осипенко И.Ф., Мартинович В.И., Прокопчук Н.Р., Батура Л.Н. // *Докл. АН БССР.* -1982. -**26**. -С. 151—154.
5. Липскис А.Л., Квиклис А.В., Липскене А.М., Мачюлис А.Н. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1976. -**A.18**, № 2. -С. 426—431.
6. Суберляк О.В., Ургелій Г.Ю. // *Доп. НАН України.* -1998. -№ 11. -С. 150—153.
7. Берштейн В.А. Егоров В.М. Дифференциальная

сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. -Л.: Химия, 1990.

8. Лобанов А.М., Френкель С.Я. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1980. -**A22**, № 5. -С. 1045—1055.
9. Permyakova N.M., Zheltonozhskaya T.B., Demchenko O.V. et al. // *Polish. J. Chem.* -2002. -№ 76. -P. 1347—1361.
10. Нестеров А.Е. Свойства растворов и смесей полимеров. Справочник по физической химии полимеров. В 3-х томах / Под ред. Ю.С. Липатова. Т. 1. -Киев: Наук. думка, 1984.
11. Привалко В.П. Молекулярное строение и свойства полимеров. -Л.: Химия, 1986.
12. Shilov V.V., Shevchenko V.V., Pissis P. et al. // *J. Non-Cryst. Solid.* -2000. -**275**. -P. 116—136.
13. Вода в полимерах / Под ред. С.М. Роуланда. -М.: Мир, 1984.
14. Leung W.M., Axelson D.E., Van Dyke J.D. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* -1987. -**25**. -P. 1825—1846.
15. Абрамова Л.Н., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. Полиакриламид. -М.: Химия, 1992.
16. Tsychiya Y., Sumi K. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* -1969. -**7**. -P. 3151—3158.
17. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. -Л.: Химия, 1990.
18. Кулезнев В.Н., Шеринев В.А. Химия и физика полимеров. -М.: Высш. шк., 1988.
19. Мирошниченко А.А., Платица М.С., Волков В.И., Довбня В.А. // *Высокомолекуляр. соединения.* -1988. -**A30**, № 12. -С. 2516—2522.
20. Кузнецов Н.А., Моисеенко В.М., Роганова З.А. и др. // Там же. -1977. -**A19**, № 2. -С. 399—408.
21. Demchenko O.V., Zheltonozhskaya T.B., Syromyatnikov V.G. et al. // *Functional mater.* -2000. -**7**, № 4. -P. 711—716.
22. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1978.
23. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. -М.: Химия, 1977.
24. Karmakar G.P. // *Proc. SPE International Symp. on Oilfield Chem.* -Houston, Texas, 1997. -P. 739—745.