

УДК 541.64:541.49:678.019.253

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

ПРОЦЕСИ НАБУХАННЯ І РОЗЧИНЕННЯ ПРИЩЕПЛЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ПОЛІАКРИЛАМІДУ ДО ПОЛІВІНІЛОВОГО СПИРТУ З РІЗНОЮ ГУСТИНОЮ ЩЕПЛЕНЬ

На основі досліджень процесів набухання і розчинення, виконаних за спеціально розробленою методикою, встановлено структурні особливості прищеплених кополімерів поліакриламід до полівінілового спирту (ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*}) з різною кількістю *N* прищеплених ланцюгів. Показано, що при контакті ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*} та П_{AA} з водою відбувається фронтальний розвиток набухання, пошарове розчинення плівок і, в деяких випадках, розкльовання полімерного шару в процесі його набухання. Встановлено, що незважаючи на практично однаковий вміст гідрофільних груп, всі кополімери і П_{AA} суттєво відрізняються за швидкостями набухання та розчинення. Цей ефект розглянуто з точки зору перерозподілу водневих зв'язків типу основа—щеплення та щеплення—щеплення в ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*} при зміні *N*. Обговорено вплив на процеси набухання і розчинення плівок кополімеру присутності у воді гумінової кислоти.

Вивчення процесів набухання і розчинення полімерів є певним "містком" між дослідженнями їх блочної структури та властивостей у розчинах. Більш того, саме в цих процесах проявляється вся гама особливостей хімічної будови полімерів, їх молекулярної, надмолекулярної, макроскопічної структури і фазового стану, а також термодинамічної спорідненості до розчинника. На жаль, останнім часом основний науковий інтерес сконцентрований на дослідженнях процесів набухання і контракції полімерних сіток [1—3]. Для прищеплених кополімерів, які є перспективними багатофункціональними полімерними матеріалами, є лише поодинокі роботи, присвячені процесам сорбції розчинника [4], набухання і розчинення їх плівок [5, 6]. Щодо прищеплених кополімерів особливого типу, які містять хімічно комплементарні полімерні компоненти (такі, зокрема, як поівініловий спирт — ПВС, та поліакриламід — П_{AA}) і утворюють інтрамолекулярні полікомплекси (ІнтраПК) [7], то для них процеси набухання і розчинення не вивчалися взагалі. Разом з тим прищеплені кополімери даного типу характеризуються підвищеною зв'язувальною здатністю, специфічними реологічними властивостями і перспективні як флокулянти, сорбенти, загущувачі, агенти зниження гідродинамічного опору тертя [8].

Було встановлено, що структуру ІнтраПК у прищеплених кополімерах ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*} стабілізує система водневих зв'язків типу основа—щеплення та щеплення—щеплення, яка залежить

від кількості *N* і молекулярної маси прищеплених ланцюгів [8]. Зміни в системі Н-зв'язків викликають зміни блочної структури [8], стану в розчинах [8] і зв'язувальної здатності кополімерів, зокрема, по відношенню до фенолу [9]. Перерозподіл Н-зв'язків повинен суттєво впливати і на процеси набухання і розчинення кополімерів, що представляє значний науковий інтерес. Тому головною метою даної роботи було встановлення впливу кількості (густини) щеплень на параметри набухання і розчинення ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*} для виявлення їх структурних особливостей і термодинамічної спорідненості до води в залежності від *N* і у порівнянні з індивідуальним П_{AA}. Дослідження цих процесів, а також впливу на них деяких поширених компонентів річкової води (зокрема, гумінової кислоти) мали і важливий практичний аспект, оскільки відомо, що плівки ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*} активно сорбують фенол з водного середовища і можуть застосовуватись як чутливі сенсори для моніторингу вмісту цієї токсичної речовини в природній воді [10].

У роботі використовували ряд прищеплених кополімерів з постійною молекулярною масою основного ланцюга ($M_{\nu\text{ПВС}}=8\cdot 10^4$), зі співрозмірною довжиною щеплень ($M_{\nu\text{ПAA}}\sim 1\cdot 10^5$), але різною їх кількістю на основному ланцюзі: *N*=25 (ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*}1), 31 (ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*}2) та 49 (ПВС-*g*-П_{AA}_{*N*}3). Методика синтезу та очищення прищеплених кополімерів детально описані раніше [11]. Для синтезу використовували ПВС марки Serva (Швеція) із вмістом залишкових ацетатних груп 13 %, як

ініціатор — сіль Се (IV) (Китай) та акриламід фірми Reanal (Угорщина).

Відомо, що дослідження набухання рідко зшитих гелів мають великі ускладнення, пов'язані з низькою механічною міцністю набухлих зразків [12]. Ще більше труднощів викликає коректна одночасна реєстрація величин набухання і розчинення плівок полімерів, які необмежено змішуються з розчинником. З метою подолання цих труднощів і зведення до мінімуму негативного зовнішнього впливу на плівки в процесі їх набухання і розчинення була розроблена спеціальна методика, основним принципом якої є: одна плівка — одна точка на кривій набухання і розчинення. Для реалізації цього принципу проводили жорстку стандартизацію експерименту. На шліфованих скляних дисках однакового діаметра ($d=32$ мм) і товщини ($l=2.07$ мм) в стандартних умовах (горизонтальна поверхня, одна піпетка тощо) формували певну кількість полімерних плівок (до 10), які мали практично однакову масу (~ 0.02 г), площу і товщину (~ 20 мкм). Плівки сушили на повітрі, а потім у вакуум-ексикаторі протягом тижня. Далі за допомогою спеціальних скляних підтримувачів, кількість яких дорівнювала кількості дисків і стандартних стаканчиків об'ємом 50 см³, диски з плівками занурювали на певну глибину дейонізованої води чи відповідного розчину об'ємом 20 см³. Після певного часу витримки (від 5 хв до 24 год) диск з плівкою обережно виймали, промокали фільтром з усіх боків (крім плівки) і контролювали зміну ваги плівки. Одночасно в стаканчику визначали концентрацію розчиненого полімеру. Кількість розчинника по відношенню до маси плівки підбиралась таким чином, щоб при умові повного розчинення полімеру його концентрація у розчині складала 1 кг·м⁻³. Ступінь набухання α розраховували за відомою формулою:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

в якій m_0 — маса плівки до набухання з урахуванням кількості розчиненого полімеру; m — маса набухлої плівки.

Концентрацію розчиненого полімеру визначали спектрофотометричним методом при $\lambda=220$ нм за калібровочною прямою. Таким чином фіксували кількість розчиненого полімеру і величину набухання нерозчинного шару плівки у часі. Результати наведені на рис. 1.

Найбільш швидке набухання і розчинення плівок кополімерів і ПАА відбувається в

перші 10 хв контакту з водою. Розраховані з цих даних максимальні швидкості набухання і розчинення представлені в табл. 1. При $\tau > 10$ хв швидкість розчинення всіх полімерів більш чи менш різко знижується і через 24 год експерименту для ПАА та ПВС-*g*-ПАА_{N3} вона стає вже близькою до нульової (рис. 1, в, криві 3, 4). Аналогічним чином, з поступовим зниженням швидкості набухання, змінюються і криві $\alpha=f(\tau)$ для ПВС-*g*-ПАА_{N1} та ПВС-*g*-ПАА_{N2} (рис. 1, б, криві 1, 2). Це є типовим і для набухання полімерних сіток у доброму розчиннику [13]. Дещо інший характер мають кінетичні криві набухання плівок ПАА та зразка ПВС-*g*-ПАА_{N3} з найбільшою кількістю щеплень. На них проявляються дві "сходинки" набухання (рис. 1, а, б, крива 3). Для зразка ПВС-*g*-ПАА_{N3} перша "сходинка" закінчується приблизно через 1 год контакту з водою, а потім швидкість набухання різко зростає. Для ПАА аналогічне підвищення швидкості набухання відбувається при $\tau > 3$ год. Таке явище можна пояснити, якщо нагадати, що плівки всіх досліджених полімерів до контакту з водою знаходились у склоподібному стані, а вода є відомим пластифікатором гідрофільних полімерів [13]. У таких випадках розчинення полімерів відбувається не лише за рахунок дифузії їх макромолекул з поверхні зразка, а, головним чином, завдяки ефекту пластифікації, тобто зниженню T_c полімеру до температури, нижчої за температуру експерименту [13]. Як показано в багатьох термодинамічних дослідженнях [14], що стосуються, зокрема, і таких полімерів, як поліаміди та полісахариди [13], явище розкльовання полімерів у процесі сорбції гарного розчинника проявляється у виг-

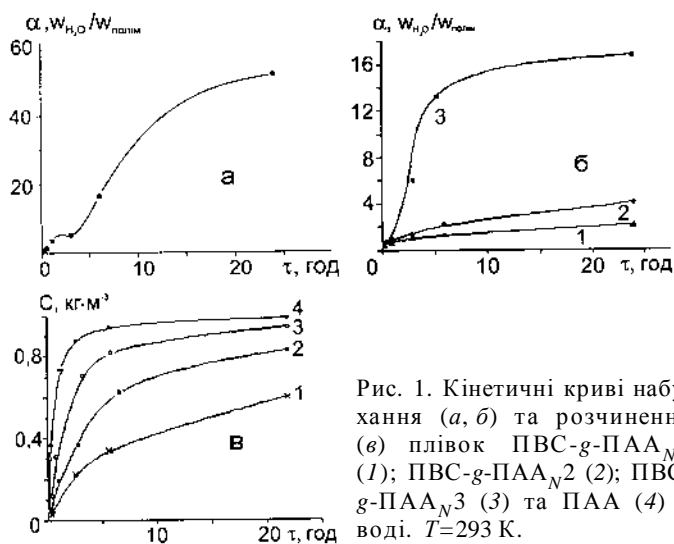


Рис. 1. Кінетичні криві набухання (а, б) та розчинення (в) плівок ПВС-*g*-ПАА_{N1} (1); ПВС-*g*-ПАА_{N2} (2); ПВС-*g*-ПАА_{N3} (3) та ПАА (4) у воді. $T=293$ К.

Т а б л и ц я 1

Параметри набухання і розчинення прищеплених кополімерів та індивідуального ПАА

Полімер	$V_n \cdot 10^8$	$V_p \cdot 10^9$	X_{m24}	$\alpha_{24},$ $w_{M_2O} / w_{\text{полімін}}$	Молекули води *, моль·моль ⁻¹
	кг·с ⁻¹				
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N1}	1.23	0.33	38.7	2.12	8.3
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N2}	1.37	0.83	25.7	3.89	15.1
ПВС- <i>g</i> -ПАА _{N3}	1.47	2.33	6.6	16.67	65.2
ПАА	1.57	2.67	2.0	51.25	201.9

* Зв'язані з однією гідрофільною групою.

ляді перегину (*S*-подібного характеру) кривих сорбції при досягненні певного значення тиску парів розчинника, тобто при досягненні певного вмісту пластифікуючого агента. На відміну від цього криві сорбції гарного розчинника плівками полімерів, що знаходяться у високоеластичному стані, мають виражений вогнутий характер [14]. У нашому випадку необхідний для розкльовання вміст води забезпечує лише час експерименту. Тому не дивно, що саме на кінетичних кривих набухання можна спостерігати цей ефект. Таким чином, появу двох "сходинок" на кривих набухання ПВС-*g*-ПАА_{N3} та ПАА ми пов'язуємо з розкльованням залишкового шару даних полімерів через певний час набухання. Однак у випадках набухання ПВС-*g*-ПАА_{N1-2} межа розкльовання співпадає, очевидно, з межею між розчиненим і залишковим шарами плівок. Одержані результати вказують на фронтальне набухання плівок ПВС-*g*-ПАА_{N1-3} та ПАА, пошарове розчинення плівок у воді, розкльовання плівок ПВС-*g*-ПАА_{N3} та ПАА в процесі їх набухання.

Досліджений ряд полімерів є дуже привабливим з тієї точки зору, що всі його складові мають практично однаковий вміст гідрофільних груп, здатних сорбувати воду: 0.0141—0.0143 моль·г⁻¹ полімеру. Крім того, масова доля ПВС в прищеплених кополімерах є відносно невеликою ($w_{\text{ПВС}} = 0.024—0.040$). Це дозволяє провести чітку кореляцію між структурою даних полімерів та їх поведінкою при набуханні і розчиненні. Як видно (табл. 1), для прищеплених кополімерів швидкості набухання V_n і розчинення V_p плівок зростають при збільшенні N і наближаються до відповідних значень для ПАА. Однак, якщо при переході від ПВС-*g*-ПАА_{N1} до ПАА значення V_n зростає всього на 28 %, то значення V_p — у 8 разів. Фактично, в даному ряду полімерів швид-

кості набухання і розчинення плівок зближуються, проте і в найкращому варіанті (для ПАА) V_n перевищує V_p більш, ніж на порядок. У відповідності зі зростанням V_n та V_p при переході від ПВС-*g*-ПАА_{N1} до ПАА зменшується доля нерозчинного шару полімеру, що залишається на скельцях через 24 год (X_{m24}), і для зразків ПВС-*g*-ПАА_{N3} та ПАА різко підвищується ступінь набухання залишкового шару α_{24} (табл. 1). Останній факт є додатковим аргументом на користь розкльовання плівок цих полімерів при набуханні. Показовою є також різ-

ниця в кількості молекул води, що приходяться на одну гідрофільну групу кожного полімеру в залишковому шарі через 24 год (остання колонка таблиці). В результаті найменш гідрофільним серед прищеплених кополімерів виявляється ПВС-*g*-ПАА_{N1} з найнижчою густиною прищеплених ланцюгів. При зростанні N спорідненість до води підвищується.

Теоретичний опис явища набухання найбільш детально пророблений для полімерних сіток [15]. Ключовою величиною в цих теоріях є тиск набухання, який відображає різницю хімічних потенціалів розчинника всередині та поза межами набухаючої сітки, а також баланс розтягуючих та стискаючих сил, що діють на сітку в розчиннику. Для нейонних сіток тиск набухання π_{net} складається з двох внесків — осмотичного π_{osm} , який відображає взаємодію полімеру з розчинником, та пружного π_{el} , який пов'язаний з деформацією ланцюгів сітки і визначається їх конформаційними властивостями [15]:

$$\pi_{\text{net}} = \pi_{\text{osm}} + \pi_{\text{el}}. \quad (2)$$

Набухання сіток відбувається до тих пір, поки осмотичний внесок буде компенсований їх пружним розтягуванням і π_{net} буде дорівнювати нулю. Конкретні вирази для кожного внеску можуть бути знайдені, базуючись на тій чи іншій теоретичній моделі, однак найчастіше розрахунок цих внесків проводять на базі теорії Флорі–Хагінса. Зокрема, для першого внеску:

$$\pi_{\text{osm}} = -(RT/V_1) \cdot [\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \cdot \phi_2^2], \quad (3)$$

де V_1 — мольний об'єм розчинника; ϕ_2 — об'ємна доля полімеру в набухломому полімерному зразку; χ — параметр взаємодії полімер—розчинник.

Розрахункова формула для другого внеску містить два найважливіших параметри сітки, а

саме: f — функціональність вузлів сітки та X_e — середню ступінь полімеризації ланцюгів між вузлами сітки, яка характеризує густину зшивки [15].

Процес набухання фізичних сіток (ними є, зокрема, набухаючі шари ПАА та ПВС- g -ПАА $_N$) при відносно невеликих ступенях набухання відбувається по суті аналогічним чином, як і набухання хімічних сіток. Різниця в обох процесах, особливо при високих ступенях набухання, є пружні внески π_{el} в загальний тиск набухання, оскільки необмежене набухання фізичних сіток супроводжується неухильним зменшенням густини сітки завдяки руйнуванню нековалентних зв'язків між сегментами макромолекул. Відповідна теоретична модель для розрахунку π_{el} при набуханні фізичних сіток у літературі відсутня. Тому оцінимо хоча б внесок π_{osm} у загальний тиск набухання, використовуючи формулу (3) і дані рис. 1, а, б. При цьому для розрахунку об'ємної доли полімеру в набухломому шарі використаємо співвідношення [15]:

$$\phi_2 = \frac{\rho_S}{\rho_P \cdot \alpha + \rho_S}, \quad (4)$$

в якому ρ_S — щільність води, ρ_P — щільність сухого полімеру ($\rho_{ПАА} = 1.35 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [2]); α — ступінь набухання полімеру. Далі, при визначенні π_{osm} використаємо значення $\chi = 0.49$ для гелів ПАА [15]. Результати розрахунків (рис. 2) є найбільш коректними для ПАА, оскільки його лінійні макромолекули якнайбільше відповідають теоретичній моделі Флорі. Макромолекули ПВС- g -ПАА $_N$ мають специфічну розгалужену будову. Тому для набухання їх плівок розрахунки $\pi_{osm} = f(t)$ є лише оціночними, хоча і мають певну користь для розуміння причин зниження швидкості набухання у часі. Як видно з рис. 2, в ході проникнення в плівки все більшої кількості молекул води величина π_{osm} в залишкових набухлих шарах закономірно знижується. Аналогічний результат дає ек-

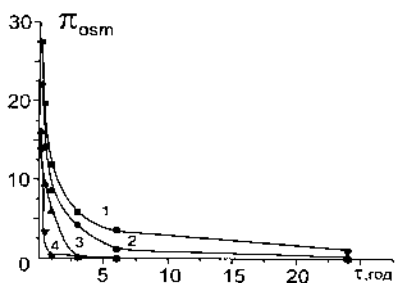
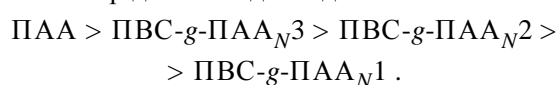


Рис. 2. Зміна у часі осмотичної складової тиску набухання для ПВС- g -ПАА $_N$ 1 (1); ПВС- g -ПАА $_N$ 2 (2); ПВС- g -ПАА $_N$ 3 (3) та ПАА (4).

периментальне вимірювання зміни тиску набухання в полімерних сітках у процесі набухання [15]. Зниженням тиску набухання і обумовлено послідовне зменшення V_H полімерів на рис. 1.

У розрахунках π_{osm} була використана в першому наближенні єдина для всіх полімерів константа Флорі–Хаггінса χ . Однак дані рис. 1, табл. 1, а також значення другого віріального коефіцієнту A_2 у водних розчинах даних кополімерів (їх визначали методом пружного світлорозсіювання [8]), які збільшуються при зростанні N , свідчать про те, що досліджені полімери утворюють наступний ряд по зменшенню термодинамічної спорідненості до води:



При цьому величина χ повинна зростати, починаючи з $\chi = 0.49$ для ПАА. Згідно з оцінками, це не приведе до зміни характеру кривих на рис. 2, а викличе лише зменшення перших значень π_{osm} для прищеплених кополімерів і більш повільне зниження цих величин у часі. Зауважимо, що на поведінку полімерів при набуханні і розчиненні впливає не тільки вказаний термодинамічний фактор, але й інші фактори, від яких залежить коефіцієнт дифузії розчинника: фазовий стан полімеру, щільність упаковки його сегментів, ефект кластеризації молекул води в полімерах тощо [13]. Якщо подивитися з цього боку на досліджені системи полімер–розчинник, можна констатувати: 1) всі полімерні плівки до набухання знаходяться в одному фазовому стані; 2) щільність упаковки сегментів в ряду кополімерів підвищується з ростом N (дані роботи [16]), що ніяк не узгоджується зі збільшенням їх розчинності у воді; 3) фактор кластероутворення відіграє значну роль лише в процесах сорбції і дифузії води в гідрофобних полімерах [13]. Таким чином, зміну термодинамічної спорідненості до води в дослідженому ряду полімерів можна вважати головним фактором, який визначає різницю в їх поведінці при набуханні і розчиненні.

Постає питання, чим може бути обумовлена різна спорідненість до води полімерів, які містять однакову кількість гідрофільних груп, здатних сильно адсорбувати молекули води? Маються на увазі, перш за все, первинні амідні групи, які зв'язують у воді до 4 молекул води кожна і тому займають провідне положення серед інших нейонногенних гідрофільних груп [13]. Відповіддю на це питання може бути лише різна доступність гідрофільних груп для води, що пов'язано зі змі-

нами в структурі макромолекул ПВС-*g*-ПАА_{*N*} при збільшенні густини щеплень. Дійсно, утворення в макромолекулах кополімерів системи Н-зв'язків типу основа—щеплення за участю гідроксильних і амідних груп та щеплення—щеплення (*цис-транс*-мультимери амідних груп) [8] повинно екранувати частину гідрофільних груп від води і знижувати спорідненість кополімерів до води. Аналогічні ефекти спостерігаються і при утворенні інтермолекулярних полікомплексів (ІнтраПК) [17]. Відзначимо, що розподіл амідних груп ПВС-*g*-ПАА_{*N*} між вказаними типами Н-зв'язків суттєво залежить від кількості (густини) щеплень [8]. Коли кількість щеплень мала ($N \leq 31$), утворюється відносно більше Н-зв'язків типу основа—щеплення і менше — типу щеплення—щеплення. Однак при значній кількості щеплень ($N > 31$) число Н-зв'язків між основним і щепленими ланцюгами суттєво зменшується (за рахунок стеричних перешкод), а число Н-зв'язків між сусідніми щепленнями росте [8].

Разом з тим молекули води можуть виступати як конкурент і викликати руйнування тих чи інших Н-зв'язків у процесі набухання кополімерів. У світлі цього нагадаємо результати аналізу, зробленого нами в роботі [18] щодо відносної сили певних Н-зв'язків, яка залежить від електронота протонодонорної здатності хімічних груп, що їх утворюють. У відповідності з ним, в процесах набухання і розчинення ПВС-*g*-ПАА_{*N*} у воді слід чекати руйнування *транс*-мультимерів амідних груп, але збереження енергетично більш сильних *цис-транс*-асоціатів і, головне, Н-зв'язків типу основа—щеплення [18], які відповідають за утворення ІнтраПК. Дані роботи підтверджують цей прогноз і разом з обговореним вище характером змін у системі Н-зв'язків ПВС-*g*-ПАА_{*N*}1-3 при збільшенні *N* [8] приводять до висновку, що в процесі набухання і розчинення прищеплених кополімерів не відбувається руйнування структури ІнтраПК, а зростання термодинамічної спорідненості до води в даному ряду кополімерів обумовлене лише зменшенням загальної кількості Н-зв'язків між основним і прищепленими ланцюгами.

Як було показано нами в попередніх роботах [10], швидка сорбція плівками ПВС-*g*-ПАА_{*N*} фенолу з води у сполученні з чутливим УФ-спектроскопічним методом реєстрації є основою використання цих плівок як високоефективних сенсорів на дану речовину. Однак початкова швидкість сорбції фенолу з води $V_{\text{Ф}} = 8.05 \cdot 10^{-4}$ моль_Ф · (осн-моль_{ПАА} · с)⁻¹, визначена за даними УФ-спект-

роскопії для зразка ПВС-*g*-ПАА_{*N*}2 [10], виявляється в 3.5 рази нижче, ніж швидкість сорбції самої води даним кополімером $V_{\text{H}_2\text{O}} = 2.814 \cdot 10^{-3}$ моль_{H₂O} · (осн-моль_{ПАА} · с)⁻¹, яка була розрахована на основі V_{H} в табл. 1. Це означає, що процеси набухання і розчинення ПВС-*g*-ПАА_{*N*} у воді, які тісно пов'язані з молекулярною будовою кополімерів, повинні суттєво впливати на їх сорбційну здатність до фенолу. Разом з тим, в багатоконпонентній природній (річковій) воді не тільки структура кополімерів, але й ще два фактори будуть визначати сенсорні властивості плівок по відношенню до фенолу. Один з них — конкурентна сорбція плівками інших, переважно низькомолекулярних компонентів річкової води. Другий — вплив основних компонентів річкової води на процеси набухання і розчинення плівок. Малий розмір молекул фенолу, а також отримані раніше дані про комплексоутворення фенолу з макромолекулами ПВС-*g*-ПАА_{*N*} у водному середовищі [9] і значне (до 38 % мас.) виведення фенолу з сильно забрудненої ним (до 20 мг · дм⁻³) річкової води при її коагуляційно-флокуляційному очищенні з використанням як флокулянтів даних кополімерів [19] дають підстави прогнозувати високу вибірковість сорбції фенолу плівками ПВС-*g*-ПАА_{*N*} на фоні інших компонентів річкової води (безпосередні експерименти в цьому плані — предмет подальших досліджень). Інша цікава річ — можливий вплив основних високомолекулярних компонентів річкової води, зокрема гумінової кислоти, яка також має термодинамічну спорідненість до кополімерів (на це вказує комплексоутворення ГК з ПВС-*g*-ПАА_{*N*} у водному середовищі [19]), але завдяки великому розміру макромолекул практично не сорбується набухаючими плівками [10]. Дійсно, початкова масова швидкість сорбції ГК плівками ПВС-*g*-ПАА_{*N*} у 10 разів нижча, ніж фенолу. В результаті створюються умови взаємодії між ГК і макромолекулами ПВС-*g*-ПАА_{*N*} переважно на поверхні плівок. У зв'язку з цим цікаво було вивчити вплив ГК на процеси набухання і розчинення плівок прищеплених кополімерів.

У цій серії досліджень використовували зразок ПВС-*g*-ПАА_{*N*}2 та зразок ГК, виділений з торфу, який був комерційним продуктом. За даними гель-хроматографії зразок ГК містив 4 фракції з $M_w < 250$ (14.9 % мас.), 5— $15 \cdot 10^3$ (12.5 % мас.), 3— $5 \cdot 10^4$ (16.7 % мас.) та 6— $7 \cdot 10^4$ (55.9 % мас.). ГК розчиняли у воді з додаванням NaOH. Експерименти виконували аналогічним чином, як і попередні дослідження набухання і розчинен-

ня ПВС-*g*-ПАА_N у воді, тобто одна плівка давала по одній точці на результуючих кривих. На рис. 3 показані криві набухання і розчинення плівок ПВС-*g*-ПАА_N2 в розчинах ГК і у воді. Видно, що обидві криві на рис. 3, *a* практично співпадають на початку процесу, але потім, при $\tau \geq 30$ хв, крива набухання ПВС-*g*-ПАА_N2 в розчині ГК (крива 2) йде значно вище, ніж крива набухання у воді (крива 1). Більш активно розвивається в розчинах ГК і процес розчинення плівок (рис. 3, *б*). Результати розрахунків дозволяють більш конкретно обговорити різницю обох процесів (табл. 2), зокрема, практично однакові значення V_n і вдвічі більше значення V_p в розчинах ГК, ніж у воді. Зростання швидкості розчинення плівок у присутності ГК підтверджує і зменшення величини X_{m24} (масової долі кополімеру, що залишається на скельцях через 24 год) в табл. 2. Привертає увагу також значне (в 1.7 рази) зростання ступеня набухання α_{24} під впливом ГК. Розглянемо отримані результати з двох позицій. З однієї точки зору, можна передбачати, що в розчинах ГК процес набухання плівок ПВС-*g*-ПАА_N2 починається переважно з сорбції води, яка має високу термодинамічну спорідненість до кополімеру і малий розмір молекул. Достовірність цієї картини підкріплюють такі факти: 1) практично однакові значення обох V_n в табл. 2; 2) в 35 разів менша початкова швидкість сорбції ГК, ніж води плівками кополімеру (УФ-спектроскопія в роботі [10]); 3) практичне співпадання кривих 1, 2 на рис. 3 протягом перших 30 хв набухання. Далі, через певний час (30 хв), коли полімерний шар плівки достатньо набухне, починається активна сорбція низькомолекулярної, а потім і інших фракцій ГК за рахунок осмотичної складової тиску набухання чи, інакше кажучи, різниці хімі-

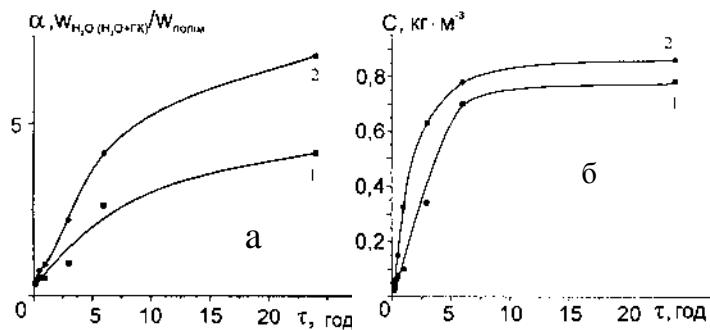


Рис. 3. Криві набухання (*a*) і розчинення (*б*) плівок ПВС-*g*-ПАА_N2 у воді (1) та в розчинах ГК ($C=0.02$ кг·м⁻³) (2). $T=293$ К.

чного потенціалу ГК в розчині і в набухаючій плівці. З такої точки зору цікаво оцінити розмір пор плівки, які утворюються за 30 хв набухання. Відомо, що в концентрованих розчинах і гелях вільному руху дифундує речовини протидіє головним чином фізична сітка зачеплень, характерний розмір якої можна оцінити за теорією скейлінга [20]: $\zeta_e \sim \phi^{-3/4}$, де ϕ — об'ємна доля полімеру в системі, а величина ζ_e відображає фактично діаметр пори геля [20]. З урахуванням того, що плівка ПВС-*g*-ПАА_N2 на 96 % складається з ПАА, більш доцільно скористатися іншим рівнянням, знайденим з КРЛС експериментів для гідрогелів ПАА [20]: $\zeta_e = 0.985 \cdot \phi^{-0.635}$ (нм). При визначенні діаметра пори плівки об'ємну долю полімеру розраховували за формулою (3) при умові, що в перші 30 хв набухання сорбується переважно вода. Згідно з розрахунками, значення ζ_e через 30 хв набухання складає ще незначну величину — 1.43 нм. В такі пори можуть дифундувати лише низькомолекулярні органічні речовини, які входять до складу найбільш низькомолекулярної фракції ГК. В результаті припущення про початок активної сорбції ГК в плівку через 30 хв набухання стає сумнівним.

З іншої точки зору, можна передбачати, що різке зростання ступеня набухання плівок кополімеру після 30 хв витримки у розчинах ГК пов'язане не з сорбцією ГК, а з додатковою сорбцією води, яка компенсує внесок ГК у загальний тиск набухання. Таку причину додаткового набухання плівок в розчинах ГК можна вважати найбільш вірогідною. Дійсно, згідно з оцінками, додатковий приріст величини α_{24} в розчинах ГК за рахунок сорбції навіть всієї природної органічної речовини повинен складати всього 1 %, а реально він

Т а б л и ц я 2

Параметри набухання і розчинення плівок кополімеру в розчинах ГК та у воді

Кополімер	Розчинник	$V_n \cdot 10^8$	$V_p \cdot 10^9$	X_{m24} , % мас.	α_{24} , $w_{ГК}/w_{полім}$
		кг·с ⁻¹			
ПВС- <i>g</i> -ПАА _N 2	H ₂ O	1.34	0.67	22.0	4.114
	H ₂ O + ГК*	1.20	1.33	14.0	6.928

* $C_{ГК} = 0.02$ кг·м⁻³

складає 68.4 %. Щодо помітного підвищення швидкості розчинення плівок ПВС-*g*-ПAA_N2 в розчинах ГК можна додати, що цей ефект пов'язаний, на нашу думку, зі спільною дією двох факторів: обговореного вище збільшення ступеня набухання, а також взаємодії високомолекулярних фракцій ГК з макромолекулами кополімеру на поверхні набухаючої плівки, в результаті чого відбувається "витягування" їх у розчин у вигляді стабільного ІнтерПК.

Таким чином, утворення ІнтерПК в макромолекулах прищеплених кополімерів за рахунок Н-зв'язків між основним і прищепленими ланцюгами яскраво проявляється і в процесах набухання та розчинення плівок кополімерів. Чим більша кількість (густина) щеплень і, відповідно, чим менша кількість Н-зв'язків, стабілізуючих структуру ІнтерПК, тим більша спорідненість ПВС-*g*-ПAA_N до води і тим більші швидкості набухання та розчинення їх плівок. Показано, що зменшення швидкостей набухання і розчинення плівок прищеплених кополімерів і ПAA у часі обумовлено зменшенням тиску набухання по мірі проникнення все більшої кількості розчинника в набухаючі плівки. На основі аналізу форми кривих набухання зроблено висновок про розкльовання залишкового шару плівок ПAA, а також ПВС-*g*-ПAA_N3 з найбільшою кількістю щеплень (*N*=49) в процесі їх набухання. Встановлено, що такий поширений високомолекулярний компонент річкової води, як ГК (яка має термодинамічну спорідненість до прищеплених кополімерів, але завдяки великому розміру макромолекул практично не сорбується їх плівками), значно інтенсифікує процеси набухання і, особливо, розчинення плівок кополімерів. Показано, що визначення параметрів набухання і розчинення плівок ПВС-*g*-ПAA_N і впливу на них ГК є важливою складовою успішного використання плівок прищеплених кополімерів як високочутливих сенсорів на фенол у річковій воді.

РЕЗЮМЕ. На основі досліджень набухання і розчинення, виконаних по спеціально розробленій методикі, встановлені структурні особливості привитих сополімерів поліакриламида к полівинилому спирту (ПВС-*g*-ПAA_N) з різним кількістю привитих цепей. Встановлено, що при контакті плівок сополімерів і ПAA з водою відбувається фронтальне розвиття процесу набухання, послідовне розчинення плівок і, в деяких випадках, фазовий перехід. Показано, що, незважаючи на практично однакове вміст гідрофільних груп, образці сополімерів і ПAA суттєво відрізняються по швидкостям набухання і розчинення. Розгля-

рен этот эффект с точки зрения изменения водородных связей типа основа—прививка и прививка—прививка в ПВС-*g*-ПAA_N при увеличении количества прививок. Обсуждено влияние на процессы набухания и растворения пленок сополимеров присутствия в воде гуминовой кислоты.

SUMMARY. On the basis of investigations of swelling and dissolution processes, carried out by specially developed method, the structural peculiarities of polyacrylamide-poly(vinyl alcohol) graft copolymers (PVA-*g*-PAA_N) with different graft chains density were ascertained. It was established that at the contact of copolymers and PAA with water the frontal development of swelling process, level-by-level film dissolution and, in some cases, phase transition occurs. It was shown that in spite of practically identical content of hydrophilic groups, the copolymers and PAA samples are differing on swelling and dissolution rates. The discussion of this effect carried out from the point of view of the change of relative quantity of hydrogen bonds like main chain-graft and draft-graft in PVA-*g*-PAA_N at grafts quantity increase. The effect of the humine acid presence in water on the swelling and dissolution processes of copolymer films is discussed.

1. Панюков С.В., Кучанов С.И. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -**A32**, № 4. -С. 744—750.
2. Plavsky M., Mamytbekov G., Hanykova L., Dusek K. // *Europ. Polym. J.* -2002. -**38**. -P. 875—883.
3. Евсюкова О.В., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолекуляр. соединения. -2002. -**A44**, № 5. -С. 802—808.
4. Разумовский Л.П., Мосина Н.Ю., Дружинина Т.В. и др. // Журн. прикл. химии. -1991. -**64**, № 11. -С. 2373—2378.
5. Eastmond G.C., Gibas M., Pacynko W.F., Paprotny J. // *J. Membrane Sci.* -2002. -**207**. -P. 29—41.
6. Курятников Э.И., Кисленко В.Н. // Журн. прикл. химии. -2000. -**73**, № 9. -С. 1530—1532.
7. Zheltonozhskaya T.B., Melnik N.P., Ostapchenko S.G. et al. // *Ukr. Polym. J.* -1995. -**4**, № 3—4. -P. 137—151.
8. Желтоножская Т.Б., Загданская Н.Е., Демченко О.В. и др. // Успехи химии. -2004. -**73**, № 8. -С. 877—896.
9. Syromyatnikov V.G., Zheltonozhskaya T.B., Demchenko O.V. et al. // *Macromol. Symp.* -2001. -**166**. -P. 237—242.
10. Zheltonozhskaya T.B., Demchenko O.V., Syromyatnikov V.G. et al. // *Functional materials.* -1998. -**5**, № 3. -P. 398—401.
11. Загданская Н.Е., Желтоножская Т.Б., Сыромятников В.Г. // Вопросы химии и хим. технологии. -2002. -№ 3. -С. 53—58.
12. Дубровский С.А., Афанасьева М.В., Лагутина М.А., Казанский К.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1990. -**A32**, № 1. -С. 165—169.
13. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. -М.: Химия, 1987.
14. Тагер А.А., Цилипоткина М.В., Решетько Д.А. // Высокомолекуляр. соединения. -1975. -**A17**, № 11. -С. 2566—2572.
15. Лагутина М.А., Дубровский С.А. // Там же. -1996.

-А38, № 9. -С. 1587—1592.

16. Куцевол Н.В., Желтоножская Т.Б., Демченко О.В. и др. // там же. -2004. -А46, № 5. -С. 839—843.
17. Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Успехи химии. -1991. -60, № 7. -С. 1570—1595.
18. Желтоножська Т.Б., Мельник Н.П., Момот Л.М.,

Усков І.О. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 6. -С. 658—664.

19. Demchenko O.V., Zheltonozhskaya T.B., Kutsevol N.V. et al. // Chem. Inz. Ekol. -2001. -8, № 5. -P. 463—478.
20. Протозанова Е.Е., Архипович Г.Н., Ливишц М.А., Казанский К.С. // Высокомолекуляр. соединения. -1996. -А38, № 2. -С. 315—322.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.03.2005

УДК 541.64:678.6

**Т.И. Кадурин, С.И. Лобок, Л.И. Лаевская, А.В. Шевчук, А.А. Бровко,
А.А. Кочетов, В.В. Шевченко**

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ГЕНЕРАЦИИ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭПОКСИИЗОЦИАНУРАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Методом динамического механического термического анализа исследовано влияние степени генерации гиперразветвленных сложных полиэфиров на структуру и физико-механические свойства эпоксиизоциануратных полимеров. Установлено, что гиперразветвленные полиэфиры представляют собой слабо сегрегированные сетки. Обнаружено, что увеличение степени функциональности влияет на уровень микрофазового разделения. Показано, что введение до 3 % гиперразветвленных полиэфир-полиолов способствует эластификации эпоксиизоциануратов, устраняет хрупкость полимера.

Введение полиэфир-полиольных модификаторов в структуру эпоксиизоциануратных полимеров является эффективным методом их химической модификации, позволяющим активно влиять на физико-механические свойства термически стойких материалов. Данная модификация направлена на образование в структуре гетероциклической эпоксиизоциануратной матрицы межциклических уретановых фрагментов. Этого можно достичь, используя одновременно реакции циклотримеризации изоцианатного компонента и уретанообразования, проходящие в смесевой композиции, состоящей из эпоксидного олигомера, полиэфира и полиизоцианата [1, 2].

В работе [3] была установлена эффективность применения полиэфир-полиолов в данных системах и показано, что структурные изменения в полимерной матрице существенно зависят от молекулярной архитектуры используемых полиэфиров, которая менялась от линейного до гиперразветвленного строения. При этом особый интерес в силу своей нетрадиционной молекулярной архитектуры вызывают гиперразветвленные сложные полиэфир-полиолы (ГРП), являющиеся в настоящее время перспективными объектами исследования в плане модификации полимерных композиций, их синтеза и применения [4, 5].

Как было показано нами ранее [3], по степени влияния на структуру и свойства полимерной матрицы алифатический ГРП третьей степени генерации занимает несоответствующее его сверхбольшой функциональности промежуточное положение между би- и трехфункциональными полиэфирами. В связи с этим представляло интерес изучить влияние степени функциональности ГРП на микрофазовую структуру и физико-механические свойства модифицированных эпоксиизоциануратов.

В настоящей статье представлены результаты исследования вязкоупругих свойств эпоксиизоциануратов, модифицированных ГРП различной степени генерации, то есть эпоксиполиизоциануратполиуретанов.

Для синтеза эпоксиполиизоциануратполиуретанов были использованы следующие компоненты: эпоксидная смола ЭД-20 (M_n 450 г/моль, содержание эпоксидных групп $(17.8 \pm 0.1) \%$, ОН-групп $(2.17 \pm 0.1) \%$); полиизоцианат марки Д, ПИЦ-Д (содержание NCO-групп $(29.2 \pm 0.1) \%$); гиперразветвленные алифатические полиэфир-полиолы различной степени генерации, обобщенная структура которых приведена ниже, (продукты взаимодействия этоксилированного пентаэритрита с 2,2-диметилпропионовой кислотой, Vol-

© Т.И. Кадурин, С.И. Лобок, Л.И. Лаевская, А.В. Шевчук, А.А. Бровко, А.А. Кочетов, В.В. Шевченко, 2006