

УДК 541.64

## Синтез та особливості макромолекулярної структури шіткоподібних кополімерів Декстран Сульфат-Поліакриламід у розчині

*Р.С. Сушко, Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.І. Висоцька*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
60, вул. Володимирська, Київ, 01033, Україна

*Прищеплені кополімери Декстран Сульфат-Поліакриламід з різною кількістю та довжиною щеплень були синтезовані методом радикальної кополімеризації з використанням солі  $Ce(IV)$  як ініціатора. Для ідентифікації зразків застосовували гель-проникаючу хроматографію та елементний аналіз. Методом пружного світлорозсіювання визначали молекулярні параметри кополімерів у водному розчині. Показано, що зі збільшенням вмісту поліакриламідної компоненти в кополімерах відбувається блокування заряду основного сульфодекстранового ланцюга, що призводить до його компактизації, а отже до зменшення розміру макромолекули прищепленого кополімеру.*

Водорозчинні полімери знаходять все більш широке застосування в різноманітних технологічних процесах [1–5]. Завдяки здатності до біодеградації, найбільш перспективні природні високомолекулярні сполуки, а також синтетичні полімери на їх основі [5–8]. Це пов'язано з нагальною проблемою зменшення негативного впливу людської діяльності на екосистему. Так, прищепленням вінілових мономерів на природні полісахариди, такі як целюлоза, крохмаль і альгінат натрію отримано сполуки, які можуть використовуватись для капсулювання лікарських препаратів, для регулювання стійкості дисперсних систем і для приготування гідрогелів [8–10]. У теоретичних роботах [11–17] показано, що полімери нелінійної архітектури, якими є прищеплені кополімери, є сполуками керованої внутрішньомолекулярної та надмолекулярної структури і, завдяки цьому, можуть мати унікальні властивості. Макромолекулярна структура таких кополімерів залежить від хімічної природи основного та прищепленого ланцюгів, від довжини та кількості щеплень, від термодинамічної якості розчинника тощо [17]. Для вирішення конкретних технологічних завдань потрібні полімери з оптимальними властивостями, тому актуальним є не лише синтез сполук складної молекулярної архітектури, а й вивчення їхньої макромолекулярної структури, зокрема в розчині. В наших попередніх роботах було показано [18–20], що у прищеплених кополімерах Декстран-Поліакриламід відстань між щепленнями є фактором, який визначає конформацію прищеплених поліакриламідних ланцюгів незалежно від їх довжини. Наступним етапом досліджень є вивчення впливу хімічної природи основного полісахаридного ланцюга

на молекулярні параметри кополімерів у розчині.

Представлена робота присвячена синтезу ряду прищеплених кополімерів Поліакриламід до модифікованого Декстрану, а саме Декстран Сульфату (СД-ПАА), з основним акцентом на дослідження молекулярних характеристик отриманих сполук у водному розчині.

### Експериментальна частина

#### Матеріали

Для синтезу використовували:

Декстран Сульфат (Leuconostoc) з молекулярною масою  $M_w = 500\,000$  (СД500) Fluka, який містить 17 % сірки, тобто 2–3 сульфатні групи на 1 глікозидне кільце.

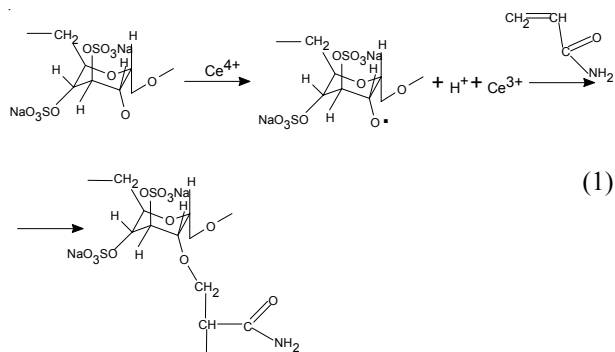
Цератонітрат амонію (IV) Aldrich (США) як ініціатор.

Акриламід (АА) Reanal (Угорщина), тричі перекристалізований з хлороформу і висушений у вакуумі протягом 24 год.

#### Синтез прищеплених кополімерів

$Ce(IV)/HNO_3$  редокс-система була вибрана для ініціювання радикальної прищепленої кополімеризації, тому що при її використанні радикали виникають виключно на полісахаридному ланцюзі [21], і практично відсутня гомополімеризація мономеру [22]. Відомо [23], що солі  $Ce(IV)$  утворюють комплекси зі спиртами та гліколями, диспропорціювання яких і є стадією, яка визначає швидкість реакції окиснення-відновлення, тому мономер АА вводили в реакційну суміш через однаковий проміжок часу. Реакція кополімеризації йде за схемою (1).

*Методика синтезу:* 0,02 ммоль Декстран Сульфату розчиняли у 100 мл води при перемішуванні і продували



очишеним аргоном протягом 15 хв. Краплями вводили розчин цератонітрату амонію у 0,125 н  $\text{HNO}_3$ . Мономер АА додавали через 10 хв. після введення ініціатора. Полімеризацію проводили 24 год. за кімнатної температури. Отриманий в'язкий розчин розбавляли водою, після чого полімер висаджували ацетоном і ліофільно висушували.

Співвідношення компонентів у реакційній суміші для кожного із чотирьох синтезованих зразків СД-ПАА наведено в табл. 1.

Кополімери СД-ПАА1 за розрахунком (табл. 1) повинні мати 25 щеплень, СД-ПАА2 – 50 щеплень. Тобто СД-ПАА1 і СД-ПАА2 відрізняються відстанню між щепленнями на полісахаридній основі. Довжину щеплень варіювали введенням у реакційну суміш різної кількості мономеру АА. Як видно з табл. 1, кількість АА збільшували пропорційно кількості щеплень для отримання відповідної їх довжини. Кополімери з довгими та короткими прищепленнями позначені як СД-ПААд і СД-ПААк відповідно.

#### Інструменти і методи

Для ідентифікації продуктів реакції використовували елементний аналіз на азот, сірку і вуглець (табл. 2) та гель-проникаючу хроматографію (SEC).

Хроматограф був оснащений трьома колонками (WATERS) по 30 см (*Shodex OH-pak*: 803HQ, 804HQ, 806HQ), мультикутовим детектором розсіювання світла *DAWN F (WYATT TECHNOLOGY)*. Як елюент використовували 0,1М водний розчин  $\text{NaNO}_3$ .

Для визначення молекулярних характеристик кополімерів у розчині, а саме середньомасової молекулярної маси ( $M_w$ ), радіуса інерції ( $R_z$ ) макромолекулярного клубка та другого віріального коефіцієнта ( $A_2$ ), використовували метод пружного розсіювання світла. Коефіцієнт надлишкового розсіювання вертикально поляризованого світла у водних розчинах вимірювали на приладі фірми SEMATECH (Франція) з

Таблиця 1. Співвідношення компонентів у реакційній суміші

Зразок	$[\text{Ce}^{4+}]/[\text{СД}]$	АА, моль/л	СД, ммоль/л
СД-ПАА1к	25	0,1	0,02
СД-ПАА1д	25	0,2	0,02
СД-ПАА2к	50	0,2	0,02
СД-ПАА2д	50	0,4	0,02

He-Ne лазером ( $\lambda=632,8$  нм) в області кутів розсіювання від 30 до 150°. Як еталон використовували бензол. Усі розчини і розчинник фільтрувалися через фільтри Millipore 0,45 мкм безпосередньо у вимірювальну кювету. Результати аналізували за методом Зіма [24] згідно з рівнянням:

$$\frac{KC}{R(q)} = \frac{1}{M_w} \left[ 1 + \frac{q^2}{3} \right] + 2A_2C$$

Інкремент показника заломлення  $dn/dC$  розчинів кополімерів для розрахунку оптичної сталої  $K$  визначали інтерферометричним методом [25].

Віскозиметричні дослідження проводили за  $T=298\pm 0,1$  К у капілярному віскозиметрі типу Оствальда ( $\tau_0=82$  с за  $T=298$  К) у воді [26].

Для підтвердження різної внутрішньомолекулярної структури синтезованих зразків проводили тестовий експеримент на взаємодію кополімерів із солями важких металів, а саме з хлоридом кобальту (II).

#### Результати та обговорення

Для підтвердження того, що продуктом реакції є саме прищеплений кополімер, а не суміш прищепленого кополімеру, гомополімеру ПАА та непрореагованого Декстрану, синтезовані зразки досліджували методом гель-хроматографії. Один пік на хроматограмах очищених зразків підтверджує отримання монопродукту. За даними елементного аналізу (табл. 2) у зразках присутня сірка, що свідчить про наявність у них Декстран Сульфату. За даними виробника, сертифікований Декстран Сульфат містить близько 2–3 сульфатних груп на 1 глюкозидне кільце. Визначення молекулярної маси кополімерів за даними елементного аналізу в даному випадку не доцільне, оскільки розрахунок базується саме на точних характеристиках і відомій молекулярній масі полісахаридної основи [18]. Але порівняльний аналіз вмісту сірки та азоту у зразках (табл. 2) є непрямим доказом того, що отримані кополімери мають заплановане співвідношення Декстран Сульфату (основного ланцюга) та Поліакриламідної компоненти (прищеплених ланцюгів). Для визначення молекулярної маси застосовували метод пружного розсіювання світла (табл. 3).

Спроба експериментально визначити довжину та кількість щеплень не увінчалась успіхом. Згідно з методикою [27], руйнування Декстранової компоненти кополімеру (основного ланцюга) проводили кислотним гідролізом кополімеру в 0,2 М  $\text{HCl}$  за температури

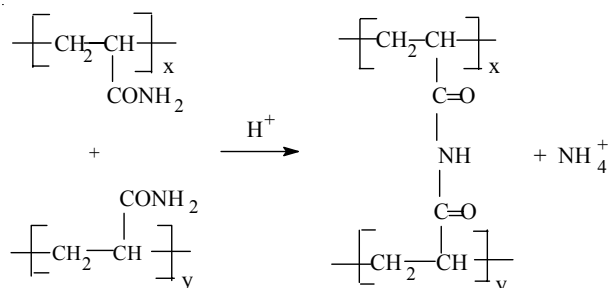
Таблиця 2. Результати елементного аналізу

Зразок	C, %	N, %	S, %
СД-ПАА1к	29,3	8,02	7,32
СД-ПАА1д	40,33	14,21	2,66
СД-ПАА2к	41,54	14,95	2,27
СД-ПАА2д	43,24	16,39	1,37
ПАА	45,01	16,79	-

Таблиця 3. Молекулярні параметри прищеплених кополімерів СД-ПАА, визначені методом світлорозсіювання

Зразок	$M_w \cdot 10^{-6}$	$R_z$ , нм	$A_2 \cdot 10^{-4}$ , см <sup>3</sup> /Г	$M_{graft} \cdot 10^4$
СД-ПАА1к	1,31	145	-1,2	3,24
СД-ПАА1д	2,85	142	-2,6	9,4
СД-ПАА2к	1,89	108	-1,7	2,78
СД-ПАА2д	3,83	110	0	6,66

100 °С протягом 1 год. Проте після гідролізу утворився зшитий нерозчинний продукт. Очевидно, процес руйнування Декстранової складової супроводжується не лише відокремленням ПАА-ланцюгів і частковим перетворенням амідних груп на акрилатні, а також утворенням зшивок між ПАА ланцюгами [27].



Враховуючи теоретично розраховану кількість щеплень, а також те, що молекулярна маса основного полісахаридного ланцюга в усіх кополімерах однакова, розраховували молекулярну масу прищеплених ланцюгів у синтезованих зразках (табл. 3) за таким рівнянням:

$$M_{graft} = \frac{M_w - M_{SD}}{N},$$

де:  $M_{graft}$  – молекулярна маса прищепленого ланцюга;  $M_w$  – молекулярна маса прищепленого кополімеру, визначена методом світлорозсіювання;  $M_{SD}$  – молекулярна маса Декстран Сульфату;  $N$  – теоретична кількість

щеплень у зразку  $N = \frac{\text{моль}(Ce(IV))}{\text{моль}(СД)}$  (табл. 1).

Як видно (табл. 3), у зразках СД-ПААк довжина прищеплених ПАА-ланцюгів удвічі коротша за довжину щеплень кополімерів СД-ПААд, як і передбачалося. Звичайно, цей розрахунок справджується лише для ідеального випадку, коли весь ініціатор пішов на утворення активних центрів на полісахаридному ланцюзі. Однак, оскільки синтези проводились в ідентичних умовах, і враховуючи вищенаведені розрахунки, можна стверджувати, що кількість щеплень у парах кополімерів СД-ПАА1 та СД-ПАА2 повинна бути однаковою.

Після ідентифікації зразків основною метою роботи було порівняння молекулярних параметрів кополімерів СД-ПАА у розчині в залежності від їх вихідної архітектури. В табл. 3 подані молекулярні характеристики кополімерів, розраховані методом світлорозсіювання, а на рис. 1а і б, як приклад, подані діаграми Зіма для зразків СД-ПАА1д і СД-ПАА2д.

Діаграми Зіма для зразків СД-ПАА1к, СД-ПАА1д і СД-ПАА2к мають аномальний вигляд, аналогічний діаграмі Зіма, поданій на рис. 1а. Другий віріальний коефіцієнт  $A_2$  для цих зразків має від'ємне значення (табл. 3), що видається дивним, оскільки складовими кополімерів СД-ПАА є добре розчинні у воді ПАА та Декстран Сульфат. Спричинити погіршення розчинності таких сполук може утворення внутрішньомолекулярного комплексу, але, як було показано нами

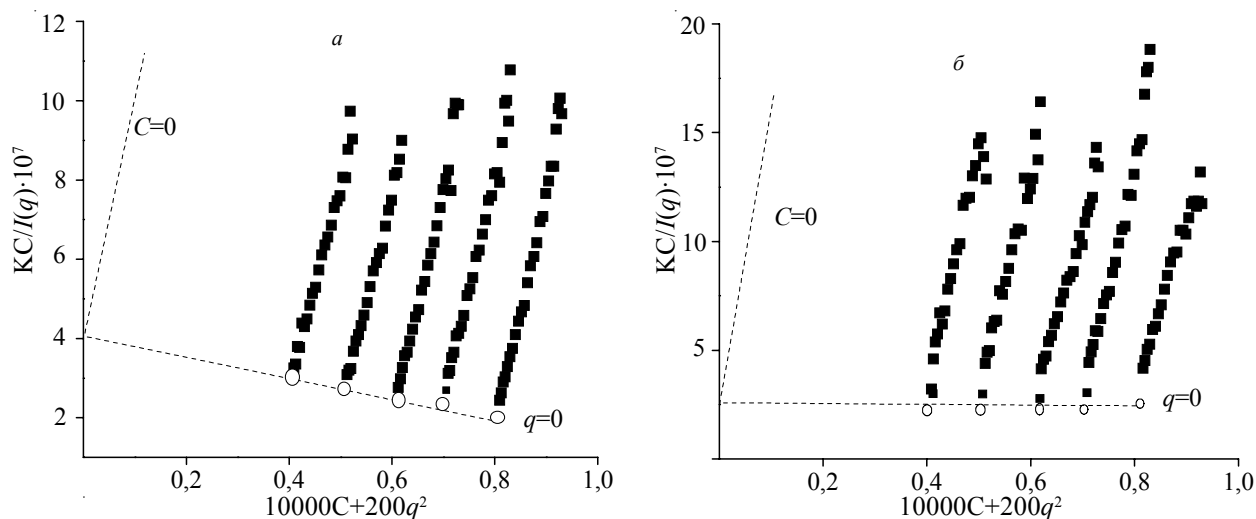
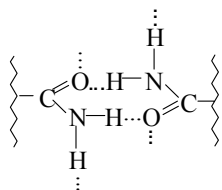


Рис. 1. Діаграма Зіма для: СД-ПАА1д (а) і СД-ПАА2д (б)

[18], у розчині для таких систем даний феномен відсутній. Цікаво, що лише для кополімеру СД-ПАА2д величина  $A_2=0$  і діаграма Зіма має вигляд, наближений до діаграм кополімерів Декстран-Поліакриламід (рис. 1б), для якого  $A_2>0$  [18]. Цей факт буде пояснений нижче при обговоренні зміни розміру макроклубків кополімерів СД-ПАА залежно від кількості та довжини прищеплених ланцюгів.

Особливість кополімерів на основі Декстран Сульфату не лише їх щіткоподібна будова, а й наявність сильного заряду на основному ланцюзі. Саме це призводить до максимального розгортання полісахаридного ланцюга, а отже, і макромолекули в цілому. Очевидно, що навіть при таких малих концентраціях, які використовувалися для визначення молекулярних параметрів методом світлорозсіювання, відбувається зачеплення розгорнутих щіткоподібних макромолекул, що є аналогом процесу агрегації, тому ми отримуємо негативне значення  $A_2$  при екстраполяції за методом Зіма. Дане припущення підтверджує також відхилення від лінійної залежності на концентраційних прямих в області великих кутів розсіювання (рис. 1а), що є результатом існування міжмолекулярних структур [24] внаслідок утворення водневих зв'язків між прищепленими ланцюгами:



Високі значення радіусів інерції ( $R_z$ ) (табл. 3) свідчать про розгорнуту структуру синтезованих

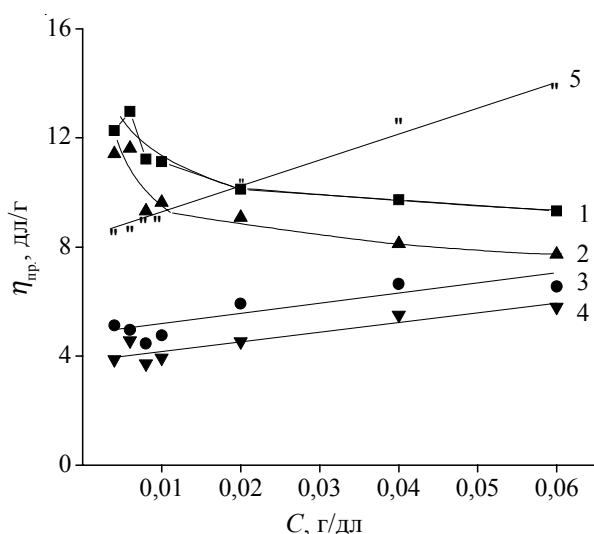


Рис. 2. Концентраційна залежність приведеної в'язкості для: СД-ПАА1<sub>к</sub> (1), СД-ПАА1<sub>д</sub> (2), СД-ПАА2<sub>к</sub> (3), СД-ПАА2<sub>д</sub> (4) і Декстран Сульфату (5)

зразків СД-ПАА у розчині. Проте, величини  $R_z$  між парами СД-ПАА1<sub>к</sub> – СД-ПАА1<sub>д</sub> і СД-ПАА2<sub>к</sub> – СД-ПАА2<sub>д</sub> кардинально різні (табл. 3), а саме розмір макромолекулярного клубка значно більший для кополімерів серії СД-ПАА1, тобто для зразків з меншою кількістю щеплень, хоча молекулярна маса зразків збільшується в ряду СД-ПАА1<sub>к</sub> > СД-ПАА1<sub>д</sub> > СД-ПАА2<sub>к</sub> > СД-ПАА2<sub>д</sub>. В'язкозиметричні дані, які будуть обговорені нижче, також підтверджують вищенаведену закономірність зміни розмірів макромолекул у розчині (рис. 2). Як було показано в теоретичних роботах, розмір макромолекулярного клубка у полімерних щітках, головним чином, визначає довжина основного ланцюга, а також довжина щеплень, а не їх кількість. Тобто розміри макромолекул повинні були б бути порівняно однакові у парах СД-ПАА1<sub>к</sub> – СД-ПАА2<sub>к</sub> і СД-ПАА1<sub>д</sub> – СД-ПАА2<sub>д</sub>. Оскільки теоретичні роботи стосувалися полімерних щіток з нейоногенною основою, то причиною вищезгаданої закономірності зміни розмірів макромолекул прищеплених кополімерів СД-ПАА, очевидно, є наявність сильного заряду на основному полісахаридному ланцюзі.

При дослідженні кополімерів методом в'язкозиметрії поліелектролітний ефект виявлено в області малих концентрацій ( $0,004\% \leq C \leq 0,02\%$ ) лише для кополімерів СД-ПАА1 (рис. 2). Саме для зразків серії СД-ПАА1 за даними світлорозсіювання  $R_{z\text{ СД-ПАА1}} \gg R_{z\text{ СД-ПАА2}}$  (табл. 3). Слід звернути увагу на наявність значних флуктуацій (гетерогенностей) при  $0,004\% \leq C \leq 0,02\%$  особливо для зразків серії СД-ПАА1, що проявляється в стрибках приведеної в'язкості (рис. 2), а також у певних аномаліях (відхиленнях від лінійної залежності) на діаграмах Зіма. Цей факт може бути зумовлений не лише складною архітектурою макромолекули, а й електростатичними взаємодіями [28].

Для кополімерів СД-ПАА2 та для індивідуального Декстран Сульфату (рис. 2) поліелектролітний ефект відсутній. Для Декстран Сульфату це явище закономірне, оскільки наявність декількох сульфогруп на глюкозидній ланці призводить до максимальної жорсткості полімерного ланцюга і до його максимального розгортання (рис. 3а) незалежно від концентрації полімеру.

Наявність поліелектролітного ефекту для зразків серії СД-ПАА1 і відсутність його для кополімерів СД-ПАА2 потрібно шукати в особливостях їх макромолекулярної структури. Основна відмінність зразків серії СД-ПАА1 і СД-ПАА2 полягає у збільшенні вмісту нейоногенної ПАА-компоненти та зменшенні відстані між прищепленими ПАА-ланцюгами в кополімерах СД-ПАА2. Як відомо, поліелектролітний ефект пов'язаний з тим, що при розведенні розчину зменшується концентрація протийонів біля полімерного ланцюга і, відповідно, зменшується ступінь екранування полійона, а отже відбувається

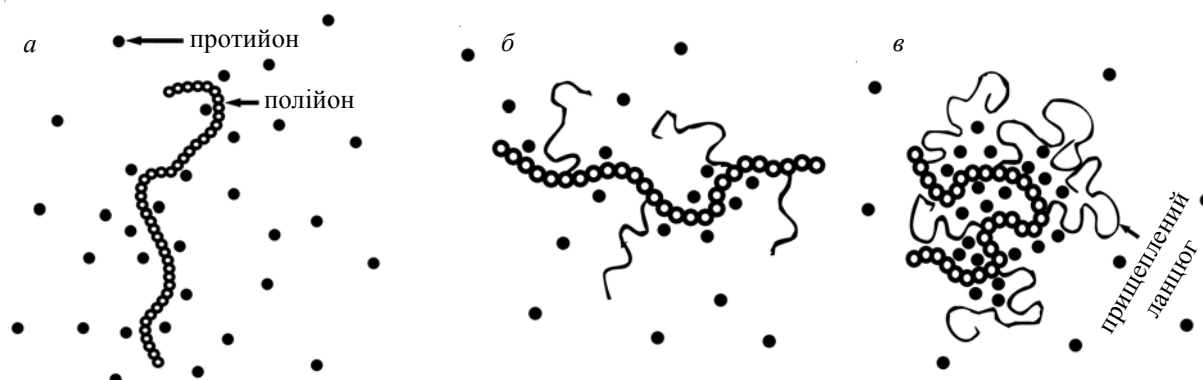


Рис. 3. Схематичне зображення макромолекули Декстран Сульфату (а), СД-ПАА1 (б) і СД-ПАА2 (в) у розчині

його розгортання. Очевидно, з підвищенням вмісту ПАА-компоненти в кополімерах відбувається блокування протийона ( $\text{Na}^+$ ) ПАА-ланцюгами, тобто утруднюється його дифузія (рис. 3б, в). Фактично, основний полісахаридний ланцюг блокуваний гнучкими полісахаридними ланцюгами, які утримують протийон ( $\text{Na}^+$ ) у безпосередній близькості до полійону, що призводить до зменшення електростатичного відштовхування між сульфогрупами полісахаридного ланцюга, а отже і до реалізації менш розгорнутої його конформації і до певної компактизації всієї макромолекули. Для кополімерів серії СД-ПАА1 відстань між щепленнями більша, вміст акриламідної компоненти нижчий, тобто при розведенні розчину можлива незначна дифузія протийона, і як наслідок, спостерігається незначне розгортання основного ланцюга внаслідок електростатичного відштовхування зарядів його сульфогруп, що підтверджується значно більшими значеннями  $R_z$  для кополімерів СД-ПАА1 у порівнянні з СД-ПАА2 (табл. 3) та наявністю поліелектролітного ефекту на концентраційних залежностях приведеної в'язкості (рис. 2).

Цей висновок підтверджує також тестовий експеримент по зв'язуванню йонів  $\text{Co}(\text{II})$  прищепленими кополімерами СД-ПАА. На рис. 4 подано результат тесту. Як видно, при введенні йонів  $\text{Co}(\text{II})$

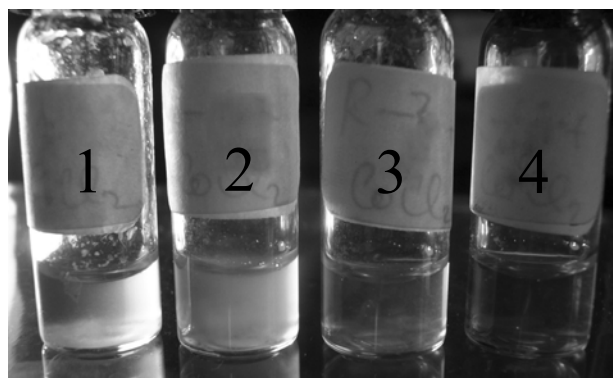


Рис. 4. Тест на взаємодію прищеплених кополімерів СД-ПАА з сіллю  $\text{CoCl}_2$

осад утворюється у пробірках 1, 2 і 3, але не утворюється у пробірці 4, де знаходиться розчин кополімеру СД-ПАА2д. Як було показано нами раніше [29], амідні групи поліакриламідних ланцюгів зв'язують йони перехідних металів за донорно-акцепторним механізмом, але лише за наявності заряджених груп, як у поліелектролітів, утворюється нерозчинний комплекс полімер-метал [30]. Тобто у кополімері СД-ПАА2д з максимальною кількістю довгих прищеплених ланцюгів (табл. 3) доступ йонів полівалентних металів до зарядженого основного ланцюга практично блокуваний.

#### Висновки

Синтезовано кополімери Декстран Сульфат-Поліакриламід з різною кількістю щеплень при варіюванні їх довжини. Визначено молекулярні параметри зразків у водному розчині. Доведено, що зі збільшенням вмісту поліакриламідної компоненти відбувається блокування заряду основного сульфодекстранового ланцюга, що призводить до його компактизації, а отже до зменшення розмірів макромолекул прищепленого кополімеру.

*Робота виконана за підтримки гранту французького уряду за програмою CFUCUS.*

*Автори вдячні докт. фіз.-мат. наук М. Равізо (M. Rawiso), група дослідження поліелектролітів, водорозчинних асоційованих сполук та амфіфільних кополімерів, інститут Шарля Садрона, CNRS, м. Страсбург, Франція, за консультацію при обговоренні результатів світлорозсіювання.*

#### Література

1. Бектуров Е.А., Бакаурова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. – Алма-Ата: Наука, 1981.
2. Athawale V., Lele V. // Carbohydrate Polymers. – 2000. – 41. – P. 407–416.
3. Bıcak N., Sherrington D., Senkal B. // React. & Func. Pol. – 1999. – 41. – P. 69–76.
4. Barkacs K., Bohuss I., Bukovsky A., Varga I., Zaray G./

- / *Microchemical J.* – 2000. – **67**. – P. 271–277.
5. Gerente C., Couespel du Mesnil P., Andres Y., Thibault J.-F., Le Cloirec P. // *Reactive & Functional polymers.* – 2000. – **46**. – P. 135–144.
6. Singh R.P., Pandey J.K., Rutot D., Degee Ph., Dubois Ph. // *Carbohydrate Research.* – 2003. – **338**. – P. 1759–1769.
7. Chubar N., Carvalho J.R., Joana Neiva Correia M. // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2004. – **230**. – P. 57–65.
8. Singh R.P., Karmakar G.P., Rath S.K., Karmakar N.C., Pandey S.R., Tripathy T., Panda J., Kanan K., Jain S.K., Lan N.T. // *Polym. Eng. and Sci.* – 2000. – **40**, № 1. – P. 46–60.
9. Joshi J.M., Sinha V.K. // *Polymer.* – 2006. – **47**, 16. – P. 2198–2204.
10. Tripathy T., Bhagat R.P., Singh R.P. // *European Polym. J.* – 2001. – **37**. – P. 125–130.
11. Klushin L.I., Birshtein T.M., Amoskov V.M. // *Macromolecules.* – 2001. – **34**. – P. 9156–9167.
12. Amoskov V.M., Birshtein T.M. // *Macromolecules.* – 2001. – **34**. – P. 5331–5341.
13. Leevakers F.A., Zhulina E.V., van Male J., Mercurieva A.A., Fleer G.S., Birshtein T.M. // *Langmuir.* – 2001. – **17**. – P. 4459–4466.
14. Borisov O.V., Daoud M. // *Macromolecules.* – 2001. – **34**. – P. 8286–8293.
15. Borisov O.V., Zhulina E.V. // *Macromolecules.* – 2005. – **38**. – P. 2506–2514.
16. Klein Wolterink J., van Male J., Daoud M., Borisov O.V. // *Macromolecules.* – 2003. – **36**. – P. 6624–6631.
17. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // *Высокомолекуляр. соединения.* – 2000. – **42**, № 12. – С. 2286–2327.
18. Kutsevol N., Guenet J.-M., N. Melnik N., Sarazin D., Rochas C. // *Polymer.* – 2006. – **47**. – P. 2061.
19. Куцевол Н.В., Мельник Н.П. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2006. – № 1. – С. 53–56.
20. Куцевол Н.В., Вітовецька Т.В., Висоцька В.І., Єжова Т.Г. // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2006. – № 2. – С. 57–60.
21. Pottenger C.R., Johnson D.C. // *J. Polym. Sci.* – 1970. – АІ. – **3**, № 2. – P. 301–318.
22. Owen D.R., Shen T.C. *Structure Solubility Relationship in polymers.* – Eds Harris F.W., Seymour R.P. – New York: Academic Press, 1977.
23. Курлянкін В.І., Сарана Н.В., Козьміна О.П. // *Журн. орг. химии.* – 1971. – **41**, № 6. – С. 1314–1320.
24. Эскин В.Е. *Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул.* – М.: Химия, 1990. – 256 с.
25. Рафи́ков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. *Введение в физико-химию растворов полимеров.* – М.: Наука, 1978. – 328 с.
26. Твердохлебова И.И. *Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки).* – М.: Химия, 1981. – 284 с.
27. Kiatkamjornwong S., Chomsaksakul W., Sonsuk M. // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2000. – **59**. – P. 413–427.
28. Alexandrowicz Z. // *J. Polymer Sci.* – 1959. – **40**. – P. 91–106.
29. Куцевол Н.В., Мельник Н.П., Гене Ж.-М., Висоцька В.І., Безугла Т.М., Костенко Л.С., Шийчук О.В. // *Полімер. журн.* – 2006. – № 1. – С. 56–62.
30. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. // *Макромолекулярные металлохелаты.* – М.: Химия, 1991. – 303 с.

Надійшла до редакції 7 листопада 2007 р.

## **Синтез и особенности макромолекулярной структуры щеткообразных сополимеров Декстран Сульфат-Полиакриламид в растворе**

*R.S. Сушко, Н.В. Куцевол, Н.П. Мельник, В.И. Высоцкая*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко  
60, ул. Владимирская, Киев, 01033, Украина

*Привитые сополимеры Декстран Сульфат-Полиакриламид с разным количеством прививок при варьировании их длины были синтезированы методом радикальной сополимеризации с использованием соли Ce(IV) как инициатора. Для идентификации образцов были использованы гель-проникающая хроматография и элементный анализ. Методом упругого светорассеивания определены молекулярные параметры синтезированных образцов в водном растворе. Показано, что с увеличением содержания полиакриламидной компоненты в сополимерах происходит блокирование заряда основной цепи Декстран Сульфата, что вызывает его компактизацию, а соответственно уменьшение размера макромолекулы привитого сополимера.*

## **Synthesis and macromolecular structure peculiarities of brush-like graft copolymers Dextran Sulphate-Polyacrylamide in solution**

*R.S. Soushko, N.V. Kutsevol, N.P. Melnyk, V.I. Vysotska*

Taras Shevchenko National University,  
60, Volodymyrska str., Kyiv, 01033, Ukraine

*Graft copolymers Dextran Sulphate-Polyacrylamide with different amount of grafts of various length have been synthesized by Ceric-ion-reduced redox initiation method. Size exclusive chromatography and elemental analysis were used for samples identification. The comparative investigations of polymer brushes Dextran-Sulphate Polyacrylamide of various molecular architecture were carried out by light scattering. It was shown that increase in content of copolymer Polyacrylamide component causes decrease in size of graft copolymer macromolecule due to blocking of polyion charge of main polysaccharide chain by counterions.*