МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

БЕЗУГЛИЙ
МИКОЛА ЮРІЙОВИЧ

УДК 541.6+542.9+544.169+678.745.8

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗГАЛУЖЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ДЕКСТРАН-ПОЛІАКРИЛАМІД ТА ЇХ АНІОННИХ ПОХІДНИХ

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 2011

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Куцевол Наталія Володимирівна
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
старший науковий співробітник
кафедри хімії високомолекулярних сполук

Офіційні опоненти : доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Рябов Сергій Володимирович
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач відділом модифікації полімерів,

доктор хімічних наук, професор
Волошинець Владислав Антонович
Національний університет "Львівська політехніка",
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії.

Захист дисертації відбудеться "13" грудня 2011 р. о $14^{\underline{00}}$ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.25 у Київському національному університеті імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, ауд. 518, тел.(044)221-03-11.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці імені М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: м. Київ, вул. Володимирська, 58.

Автореферат розісланий "_11_" листопада 2011 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.25,
кандидат хімічних наук Єжова Т.Г.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Перспективним напрямком створення нових полімерних багатофункціональних матеріалів є синтез складних розгалужених високомолекулярних систем. Властивості таких систем суттєво відрізняються від властивостей лінійних полімерів такої ж молекулярної маси. Принциповою перевагою розгалужених полімерів є можливість регулювання їх внутрішньомолекулярної структури шляхом керованої зміни кількості та щільності розгалужень, їх молекулярної маси, хімічної природи компонентів системи тощо. Проте, незважаючи на інтенсивні теоретичні дослідження та успіхи в розробці теорії моделювання поведінки розгалужених полімерних молекул у розчині в залежності від їх вихідної архітектури, експериментальних робіт, які б підтверджували або спростовували теоретичні результати навіть для найпростіших (зіркоподібних) розгалужених систем, вкрай недостатньо. Актуальною проблемою є дослідження та аналіз впливу вихідної архітектури макромолекул на їх внутрішньомолекулярну структуру та поведінку в розчині, а також на перебіг реакцій полімер-аналогічних перетворень при одержанні розгалужених поліелектролітів шляхом хімічного перетворення неіоногенних функціональних груп полімерного ланцюга в іоногенні.

Синтез розгалужених кополімерів керованої структури шляхом прищеплення поліакриламідних ланцюгів на полісахаридну основу та перетворення їх у поліелектроліти відкриває можливості одержання недорогих полімерних матеріалів нового покоління, які можуть застосовуватись як флокулянти або стабілізатори дисперсій, сорбенти, здатні до вибіркової іммобілізації іонів металів, а також як полімерні матриці в нанотехнологіях. Встановлення механізму радикального прищеплення поліакриламіду до декстрану в присутності іонів церію(IV) як ініціатора є актуальним з точки зору можливості керованого синтезу кополімерів заданої структури.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Робота виконувалася на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках держбюджетної теми №01БФ037-07 "Полімерні нанокомпозити, їх компоненти та полікомплекси з унікальними оптичними, електричними та біологічними властивостями для оптоелектроніки, медицини та екології" (номер держреєстрації 0106U005890), а також за фінансової підтримки гранту Посольства Франції в Україні для короткострокового стажування молодих вчених (2010 р.) та гранту НАТО ESC (2010) 0064 CBP.NUKR.CLG 984241 "Розгалужені поліелектроліти. Нові можливості для сорбції іонів металів та створення нанокомпозитів" (CNRS, Інститут Шарля Садрона, м. Страсбург, Франція).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є синтез зіркоподібних кополімерів декстран-поліакриламід (Д-ПАА) з різною кількістю та довжиною прищеплених поліакриламідних ланцюгів, встановлення впливу вихідної архітектури розгалужених макромолекул Д-ПАА на їх внутрішньомолекулярну структуру та поведінку в розчині, на перебіг полімер-аналогічних перетворень при одержанні аніонних похідних цих кополімерів і на функціональні властивості синтезованих розгалужених неіоногенних та іоногенних систем.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі основні задачі:

- синтезувати дві серії розгалужених кополімерів Д-ПАА з різною молекулярною масою полісахаридної основи (декстрану) та різною кількістю прищеплених ПАА ланцюгів; дослідити особливості синтезу Д-ПАА при використанні солі Ce(IV) як ініціатора процесу радикальної полімеризації;
- ідентифікувати синтезовані зразки кополімерів; визначити молекулярні параметри макромолекул у розчині та встановити вплив щільності щеплень на внутрішньомолекулярну структуру кополімерів; перевірити відповідність структури синтезованих зразків Д-ПАА теоретичній моделі сферичної полімерної щітки;
- отримати аніонні похідні розгалужених кополімерів двох серій шляхом гідролізу неіоногенних зразків та проаналізувати вплив внутрішньомолекулярної структури кополімерів на перебіг реакції полімер-аналогічних перетворень;
- визначити функціональні можливості синтезованих розгалужених кополімерів та їх аніонних похідних у процесах очистки води від глинистих мінералів та іонів перехідних металів, а також як полімерних матриць для створення нанокаталітичних систем.

Об'єктом дослідження є водорозчинні неіоногенні та іоногенні розгалужені полімери; зв'язок між вихідною архітектурою макромолекул розгалужених полімерів і їх внутрішньомолекулярною структурою та поведінкою в розчині. *Предметом дослідження* є розгалужені кополімери на основі декстрану і поліакриламіду з різною молекулярною масою основного декстранового ланцюга та різною кількістю прищеплених ПАА ланцюгів в неіоногенній й іоногенній формах.

Основні результати роботи одержано з використанням широкого набору сучасних *методів дослідження*: гель-проникної хроматографії, пружного та квазіпружного світлорозсіювання, рефрактометрії, ІЧ та ЯМР спектроскопії, атомно-абсорбційного аналізу, спектроскопії в УФ та видимій області, нефелометрії, скануючої електронної мікроскопії тощо.

Наукова новизна одержаних результатів. На прикладі системи декстран-поліакриламід уперше проведено систематичні дослідження впливу вихідної архітектури розгалужених макромолекул на їх внутрішньомолекулярну структуру в розчині та порівняння експериментальних результатів із теоретичними уявленнями щодо таких макромолекул. Дослідження особливостей внутрішньомолекулярної структури розгалужених кополімерів Д-ПАА показало, що розгалужені макромолекули мають більш компактну структуру в розчині в порівнянні з їх лінійними аналогами. Компактність визначається конформацією прищеплених ланцюгів, яка залежить від відстані між ними, що узгоджується з теорією полімерних щіток. Встановлено вплив компактності внутрішньомолекулярної структури розгалужених кополімерів на процеси перебігу полімер-аналогічних перетворень.

Методом ^{1}H ЯМР спектроскопії встановлено, що прищеплення поліакриламідних ланцюгів до декстрану при ініціюванні процесу радикальної кополімеризації іонами Ce(IV) відбувається без розриву С–С зв'язку декстранового циклу. Запропоновано механізм ініціювання реакції радикального прищеплення поліакриламіду до декстрану в присутності солей церію(IV).

При дослідженні трикомпонентної системи *каолін / Me^{2+} / розгалужений кополімер декстран-поліакриламід* показано переваги використання розгалужених

полімерних флокулянтів у порівнянні з їх лінійними аналогами в процесах очистки води від завислих часточок глинистих мінералів та солей перехідних металів. Встановлено, що розгалужені полімерні матриці дозволяють одержати більш ефективні та селективні нанокаталізатори для гідрування ненасичених вищих спиртів у порівнянні з лінійними полімерами, які використовуються на даний час.

Практичне значення одержаних результатів. Отримані результати відкривають перспективи створення нових водорозчинних полімерних матеріалів керованої внутрішньомолекулярної структури для вирішення конкретних технологічних завдань. Показано, що розгалужені кополімери Д-ПАА як в іоногенній, так і в неіоногенній формі, завдяки компактності макромолекул, а отже вищій локальній концентрації функціональних груп у порівнянні з лінійними полімерними аналогами, є більш ефективними в процесах очистки води від високодисперсних фракцій глинистих мінералів та іонів перехідних металів. Показано, що керованість внутнішньомолекулярної структури розгалужених полімерів дозволяє оптимізувати процес очищення води від завислих часточок мінералів як за швидкістю осадження дисперсії, так і за параметрами якості очищеної води.

Показано, що розгалужені водорозчинні полімери Д-ПАА є високоефективними матрицями для створення нанокаталітичних систем для гідрування ненасичених вищих спиртів. Використання полімерів складної архітектури становить значний інтерес для розвитку нових підходів у нанохімії.

Представлені результати уточнюють уявлення про перебіг реакції радикальної полімеризації в системі *декстран / Ce(IV) / акриламід* та дають можливість наукового передбачення впливу умов синтезу на процес полімеризації в аналогічних системах.

Особистий внесок здобувача. Особисто здобувачем було проведено синтез та очистку двох серій розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід, ідентифікацію синтезованих зразків за даними ЯМР спектроскопії та гель-проникної хроматографії; досліджено кінетику перетворень у системі *декстран / Ce(IV)*; проведено полімер-аналогічні перетворення для отримання аніонних похідних розгалужених кополімерів; проаналізовано ІЧ спектри кополімерів та визначено ступінь перетворення неіоногенних зразків Д-ПАА в іоногенні похідні; проведено дослідження флокуляційної активності розгалужених кополімерів Д-ПАА та їх аніонних похідних на модельних полідисперсних суспензіях каоліну; проведено математичну обробку та аналіз одержаних результатів. Постановка задачі та обговорення результатів проводилися спільно з науковим керівником к.х.н. Куцевол Н.В. Визначення молекулярних характеристик кополімерів методом гель-проникної хроматографії в поєднанні з пружним світлорозсіюванням і рефрактометрією та дослідження поведінки декстрану в присутності солей Ce(IV) проведено разом з проф. Равізо М. та проф. Рамо А. (Інститут Шарля Садрона, м. Страсбург, Франція) під час наукового стажування. Обговорення взаємодії в системі *декстран / Ce(IV)* проведено з проф. Колендо О.Ю. Віскозиметричні

дослідження проведено у співпраці з доц. Мельник Н.П. та інж. Висоцькою В.І. Дослідження стабілізації / дестабілізації дисперсій каоліну розгалуженими та лінійними полімерами проведено у співпраці з Зіолковською Д. та проф. Шийчуком О.В. (Університет технології та природничих наук, м. Бидгощ, Польща). Синтез нанокаталізаторів на полімерній матриці Д-ПАА та дослідження їх активності в процесах гідрування ненасичених вищих спиртів проведено спільно з проф. Жармагамбетовою А. (Інститут органічного синтезу та електрохімії ім. Д.В. Сокольского, м. Алмати, Казахстан). Синтез і гідроліз лінійного ПАА, а також дослідження трикомпонентної системи *каолін / Cu^{2+} / полімер* проводились разом зі студ. Конько Ю.В. та Чумаченком В.А.

Апробація результатів дисертації. Матеріали роботи доповідалися та обговорювалися на конференціях: 7th International Conference "Polymer-Solvent Complexes & Intercalates" (Marrakech, Morocco, 2008); 4th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (Kyiv, 2008); 7th International Conference on electronic processes in organic materials (Lviv, 2008); Central European Conference ECOpole'08 (Piechowice, Poland, 2008); XI конференція молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України (Одеса, 2008); IX, X, XI Всеукраїнські конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, 2008, 2009, 2010); 11th International Symposium Biomaterials NRW 2009. Fundamental and Clinical Applications (Essen, Germany, 2009); IV Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія і сучасні технології" (Дніпропетровськ, 2009); XVI международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов" (Москва, Россия, 2009); V Scientific International Conference in Chemistry "Materials of Reports and Performances" (Київ, 2009); VII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Дніпропетровськ, 2009); V Науково-технічна конференція "Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості" (Львів, 2009); IV International Conference "Modern Problems of Physical Chemistry" (Донецьк, 2009); 12th International and Interdisciplinary NRW Symposium "Biomaterials and Biomechanics, Fundamentals and Clinical Applications" (Essen, Germany, 2010); Международный молодежный научный форум "Ломоносов-2010" (Москва, Россия, 2010); 8th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials (Івано-Франківськ, 2010).

Публікації. За результатами дисертаційної роботи опубліковано 6 статей у фахових журналах та 18 тез доповідей на наукових конференціях і симпозіумах.

Структура та обсяг дисертації: Дисертація складається зі вступу, переліку умовних позначень, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (187 посилань) та чотирьох додатків. Робота викладена на 152 сторінках друкованого тексту, містить 48 рисунків та 14 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету дослідження, визначено задачі, які необхідно вирішити для її досягнення.

У першому розділі проведено аналіз літературних даних щодо теоретичних уявлень про структуру розгалужених полімерів та основні способи синтезу

розгалужених полімерних систем. Розглянуто сучасні уявлення щодо впливу вихідної архітектури неіоногенних та іоногенних розгалужених макромолекул (кількості та щільності розгалужень, їх довжини) на внутрішньомолекулярну структуру таких полімерних систем у розчині. Проте, незважаючи на значний прогрес у теорії розгалужених полімерних систем, експериментальні роботи в основному присвячені одержанню певних модельних розгалужених структур, а зв'язок між архітектурою складних макромолекул та їх властивостями в розчині майже недосліджений. Показано перспективність практичного використання кополімерів на основі природних полісахаридів та поліакриламіду.

У другому розділі описано методики синтезу розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід, методи їх очищення та ідентифікації, описано методи дослідження їх структури та поведінки в розчині. Наведено методику одержання аніонних похідних синтезованих кополімерів і визначення ступеня перетворення неіоногенних розгалужених кополімерів в іоногенні. Описано методики дослідження функціональних можливостей одержаних полімерних систем.

У третьому розділі розглянуто особливості синтезу кополімерів Д-ПАА, описано дослідження механізму радикального прищеплення поліакриламіду до декстрану в присутності іонів Ce(IV) як ініціатора, представлені основні молекулярні характеристики синтезованих кополімерів та проведено дослідження відповідності експериментальних результатів теоретичним уявленням щодо впливу щільності щеплень на структурні особливості зіркоподібних макромолекул у розчині. Проаналізовано вплив внутрішньомолекулярної структури розгалужених неіоногенних кополімерів на полімер-аналогічні перетворення при одержанні аніонних похідних, а також особливості внутрішньомолекулярної структури розгалужених поліелектролітів у розчині.

Розгалужені кополімери декстран-поліакриламід

Методом радикальної полімеризації з використанням солі церію(IV) $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ як ініціатора проведено прищеплення поліакриламідних ланцюгів на декстран (Д) з $M_w=2\cdot10^4$ та $M_w=7\cdot10^4$ (далі Д20 та Д70). Синтез проводили у водному розчині в атмосфері аргону при кімнатній температурі. Кополімери Д20-ПАА*n* та Д70-ПАА*n* (табл. 1) синтезували в ідентичних умовах, змінюючи лише мольне співвідношення ініціатора та полімеру-основи $n = \frac{[molCe(IV)]}{[molDextran]}$, яке відповідає теоретичній кількості прищеплених ПАА-ланцюгів (*n* = 5; 10; 15 та 20).

Таблиця 1.

Співвідношення компонентів у реакційній суміші

Зразок	Декстран	Акриламід	Ініціатор
Д20(70)-ПАА5	0,1 ммоль	0,1 моль	0,5 ммоль
Д20(70)-ПАА10			1 ммоль
Д20(70)-ПАА15			1,5 ммоль
Д20(70)-ПАА20			2 ммоль

Кінетичні дослідження взаємодії декстрану з іонами Ce(IV) та аналіз продуктів реакції при варіюванні часу (t) між введенням ініціатора та додаванням мономеру

акриламіду (АА) до розчину декстрану дозволили визначити оптимальний час t, який складав 20 хв.

Як відомо, ініціювання іонами Ce(IV) прищепленої радикальної полімеризації відбувається через проміжну стадію утворення хелатного комплексу Ce(IV)-декстран, деструкція якого супроводжується виникненням вільних радикалів на полісахаридному ланцюзі[1]. Для дослідження механізму ініціювання в процесі прищеплення ПАА до полісахариду в присутності іонів Ce(IV) було застосовано ЯМР спектроскопію. Фрагменти ^{1}H ЯМР спектру декстрану, елементарну ланку якого наведено на рис. 1, та кополімеру Д-ПАА характеризуються однаковим положенням сигналів протонів і розщепленням H_2, H_3, H_4, H_5 та H_6, яке підтверджує однакову структуру декстранової компоненти в обох зразках (рис. 2).

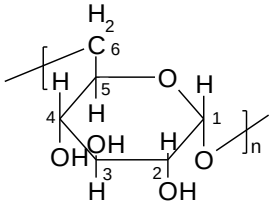
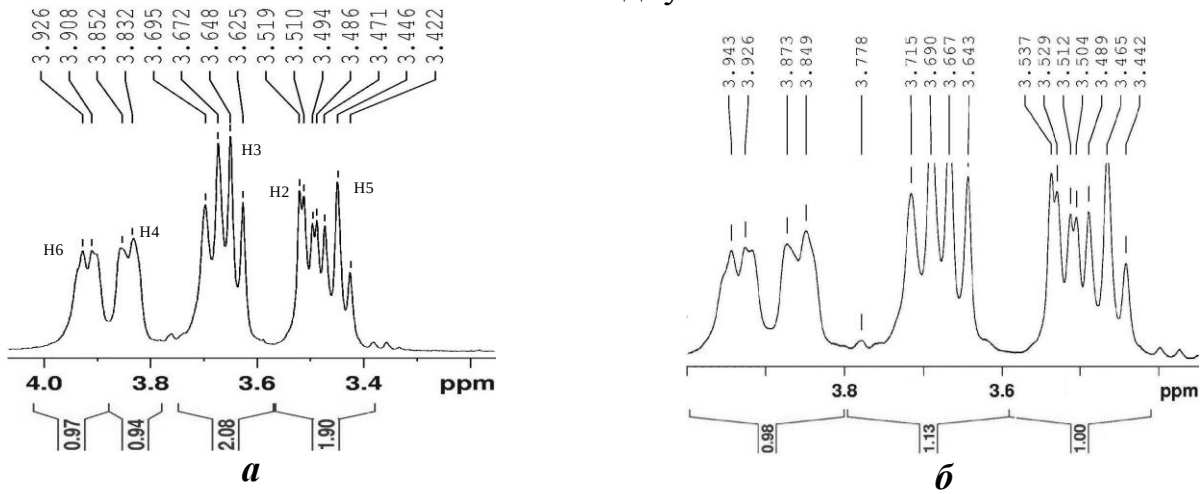


Рис. 1. Елементарна ланка молекули декстрану.

За описаним в літературі механізмом при радикальній кополімеризації в системі полісахарид-Ce(IV) відбувається розрив С–С зв'язку глікозидного циклу з утворенням радикалу на атомі Карбону. Очевидно, що така зміна структури повинна суттєво змінити вигляд спектру ^{1}H ЯМР. Однак, як видно з наведеного на рис. 2,б спектру кополімеру, що містить розгалуження на 18% мономерних ланок полісахариду, такої зміни не відбувається.



а *б*

Рис. 2. Фрагменти ^{1}H ЯМР спектрів (*а* - декстран*; б* - Д20-ПАА20).

Отже, ініціювання реакції полімеризації відбувається на атомах Оксигену спиртової групи (рис. 3) без розриву С–С зв'язку глікозидного кільця.

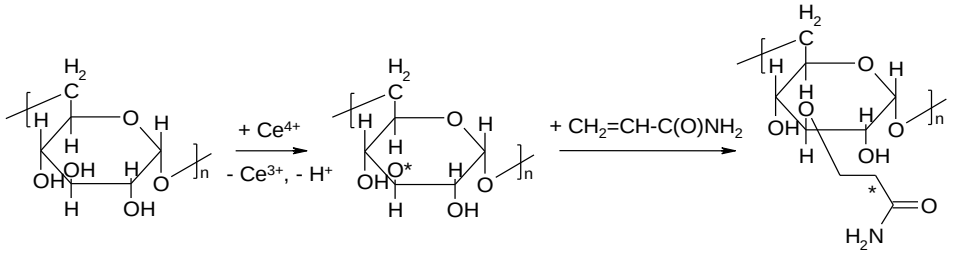


Рис.3. Механізм ініціювання радикального прищеплення акриламіду до декстрану.

[1] Pottenger C.R., Mechanism of cerium (IV) oxidation of glucose and cellulose / Pottenger C.R., Johnson D.C. // J.Polym.Sci.- 1970. - AI. - V. 3, № 2. - P. 301-318.

Кожний синтезований кополімер Д-ПАА*n* характеризується одним вузьким піком на хроматограмах і присутністю характеристичних піків протонів декстранової та поліакриламідної компонент на ^{1}H ЯМР спектрах в областях 3,3-5,0 та 1,2-2,5 м.ч., відповідно, що підтверджує одержання в результаті синтезу саме кополімерів декстран-поліакриламід.

В табл. 2 представлено молекулярні характеристики двох серій кополімерів за даними пружного розсіювання світла (M_w, R_g), диференційної рефрактометрії (M_n) та віскозиметрії ([η]). Дослідження полімерів проводили при концентраціях на порядок нижчих за концентрацію кросоверу C* (C =1/[η]), тому молекулярні параметри, які наведено в табл. 2, є характеристикою індивідуальних макромолекул, що дозволяє коректно аналізувати особливості внутрішньомолекулярної структури синтезованих зразків кополімерів у розчині.

Таблиця 2.

Молекулярні параметри синтезованих кополімерів

Зразок	$M_w \cdot 10^{-6}$, моль/г	R_g, нм	M_w/M_n	$R_g^2/M_w \times 10^9$, м^2·моль/г	[η], дл/г
Д70-ПАА5	2,15	85	1,72	3,36	4,77
Д70-ПАА10	1,70	71	1,66	2,97	3,68
Д70-ПАА15	1,57	67	1,81	2,86	3,39
Д70-ПАА20	1,43	64	1,98	2,85	2,50
Д20-ПАА5	1,60	67	1,63	2,81	2,25
Д20-ПАА10	0,95	51	1,62	2,74	1,78
Д20-ПАА15	0,94	50	1,67	2,69	1,62
Д20-ПАА20	0,77	46	1,81	2,75	1,46
ПАА1	1,20	60	2,24	-	-
ПАА2	1,40	68	2,40	-	-
ПАА3	2,70	112	2,90	-	-

Вміст декстранової компоненти в кополімерах не перевищує 5%, що дозволяє вважати синтезовані зразки розгалуженими полімерами зіркоподібної архітектури. За умовами синтезу кополімери однієї серії відрізняються кількістю щеплень, а серії Д20-ПАА*n* та Д70-ПАА*n* внаслідок різної величини декстранового ядра відрізняються відстанню між прищепленими ПАА-ланцюгами (при однаковому значенні *n*).

Для обох серій синтезованих кополімерів $M_{wД\text{-}ПАА5} > M_{wД\text{-}ПАА10} > M_{wД\text{-}ПАА15} > > M_{wД\text{-}ПАА20}$. Оскільки іони Ce(IV) беруть участь не тільки в процесах утворення вільних радикалів на ланках декстрану, але й у реакціях обриву росту ПАА ланцюга, підвищення концентрації іонів Ce(IV) забезпечує збільшення кількості вільних радикалів на декстрані, тобто збільшення кількості щеплень, однак при цьому також підвищується імовірність процесу обриву росту ПАА ланцюгів.

Молекулярна маса зразків кополімерів Д70-ПАА*n* більша, ніж зразків Д20-ПАА*n*. Методом квазіпружного світлорозсіювання при дослідженні системи *декстран / Ce(IV)* встановлено, що макромолекули декстрану при взаємодії з іонами Ce(IV) зберігають конформацію клубка, який практично не змінюється в розмірі. Враховуючи те, що розмір макроклубків Д20 менший за розмір макроклубків Д70

(R_g становить 7 та 15 нм, відповідно), а також те, що в процесі синтезу кополімерів серій Д20-ПААn та Д70-ПААn змінювалося лише співвідношення концентрації декстран / Ce(IV) (кількість молів декстрану та мономеру акриламіду була однаковою для всіх синтезів), очевидно, що в процесі кополімеризації Д20-ПААn у розчині залишається більше іонів Ce(IV), які можуть обривати ПАА ланцюг. Як наслідок, процес обриву росту ПАА ланцюгів проходить більш ефективно, тому значення M_w для зразків серії Д20-ПААn є нижчими, ніж для Д70-ПААn, навіть при однаковій кількості використаного в синтезі ініціатора (див. табл. 1, 2).

Згідно з теорією розгалужених полімерних систем зіркоподібні структури описуються моделлю сферичної полімерної щітки, отже синтезовані зразки кополімерів можуть розглядатися як експериментальна модель полімерної щітки з декстрановим ядром та ПАА-короною.

Особливості внутрішньомолекулярної структури синтезованих кополімерів у розчині

Згідно з теоретичними уявленнями розгалужені макромолекули є більш компактними структурами в порівнянні з їх лінійними аналогами. При однаковій молекулярній масі розгалужені полімерні системи характеризуються меншими розмірами макроклубка у розчині. Залежність $R_g = f(M_w)$, отримана для кополімерів Д-ПААn, а також лінійних ПАА, підтверджує теоретичні передбачення (рис. 4). Крім того, отримані дані є непрямим підтвердженням одержання в результаті синтезу саме прищеплених кополімерів.

Компактність кополімерів Д-ПААn оцінювали за параметром R_g^2/M_w (див. табл. 2). Чим вище значення R_g^2/M_w, тим менша компактність розгалуженої макромолекули. Для кополімерів двох серій компактність зростає зі збільшенням кількості прищеплених ланцюгів, тобто з підвищенням щільності щеплень (зменшенням відстані між щепленнями). Проте для серії Д70-ПААn значення тангенса кута нахилу залежності $R_g^2/M_w = f(M_w)$ (tgα на рис. 5) є в чотири рази більшим, ніж для систем Д20-ПААn.

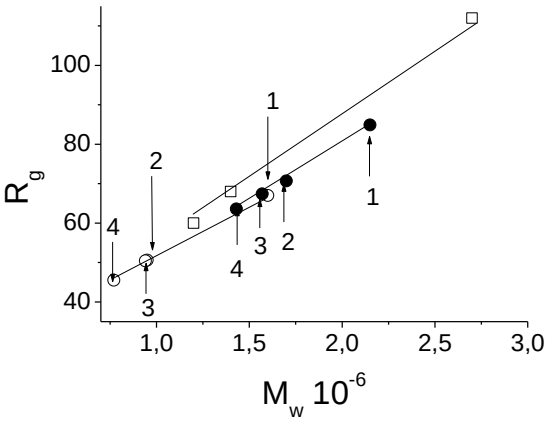


Рис. 4. Залежність R_g від M_w для кополімерів Д70-ПААn (●), Д20-ПААn (○) з n = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4) та лінійного ПАА (□).

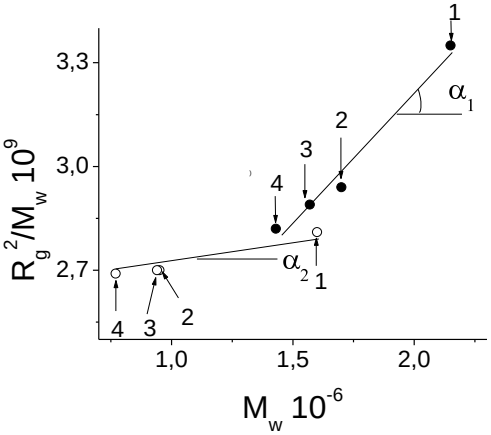


Рис. 5. Залежність R_g^2/M_w від M_w для зразків Д70-ПААn (●) та Д20-ПААn (○) з n = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4).

Отже, на компактність макромолекулярного клубка кополімерів Д70-ПААn впливають два фактори: конформація прищеплених ланцюгів та їх кількість, а для кополімерів серії Д20-ПААn – лише їх кількість. Цей висновок корелює з опублікованими раніше результатами роботи[2] щодо зміни конформації прищеплених ланцюгів від грибоподібної (“mushroom”) до черв’якоподібної (“worm-like”) при зменшенні відстані між щепленнями. Отримані результати узгоджуються також із зробленими для теоретичної моделі полімерної щітки висновками про фактори, які визначають внутрішньомолекулярну структуру розгалужених полімерних систем.

Аніонні похідні розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід

Аніонні похідні зразків Д-ПАА5 і Д-ПАА20 двох серій та лінійного поліакриламіду ПАА ($M_w = 1{,}40 \cdot 10^6$) були одержані шляхом лужного гідролізу (C_{NaOH} = 0,1 моль/л, T = 323 K, час гідролізу 7,5; 15; 30 та 60 хв.). ІЧ спектри гідролізованих кополімерів характеризуються появою смуги поглинання при 1545–1555 $см^{-1}$ ($\upsilon_{ас}$ COO^-), помітним посиленням смуги поглинання при 1440 $см^{-1}$ ($\upsilon_{сим}$ COO^-), а також зміною інтенсивностей і положень смуг поглинання в області “відбитків пальців”. Ступінь гідролізу визначено методом потенціометричного титрування з урахуванням зміни молекулярної маси при перетворенні амідних груп в карбоксилатні під час реакції (табл. 3).

Таблиця 3.

Ступінь конверсії кополімерів Д-ПААn та ПАА

Зразок	Ступінь конверсії, %			
Час гідролізу, хв.	*7,5*	*15*	*30*	*60*
Д70-ПАА5	27	32	35	43
Д70-ПАА20	33	34	37	52
Д20-ПАА5	19	31	35	40
Д20-ПАА20	20	21	36	50
ПАА	-	21	28	34

Проходження процесу гідролізу визначається локальною концентрацією доступних для гідролізуючого агента функціональних груп на полімерних ланцюгах. Вищі ступені гідролізу розгалужених кополімерів у порівнянні з лінійним поліакриламідом (див. Табл. 3) визначаються суперпозицією двох факторів: високою локальною концентрацією функціональних груп та розгорнутою конформацією ПАА ланцюгів. Зі збільшенням кількості щеплень як для кополімерів серії Д20-ПААn, так і для кополімерів серії Д70-ПААn, ступінь конверсії збільшується завдяки особливостям внутрішньомолекулярної структури (більшій компактності макромолекул).

Найінтенсивніше гідроліз проходить на початкових стадіях реакції. Утворення негативного заряду на ПАА ланцюгах перешкоджає вільному проникненню гідроксил-іонів до амідних груп, таким чином сповільнюючи подальший гідроліз полімеру (див. табл. 3).

---

[2] Kutsevol N. Solution properties of dextran-polyacrylamide graft copolymers / Kutsevol N., Guenet J.-M., Melnik N., Sarazin D., Rochas C. // Polymer. -2006. - 47. - P. 2061-2068.

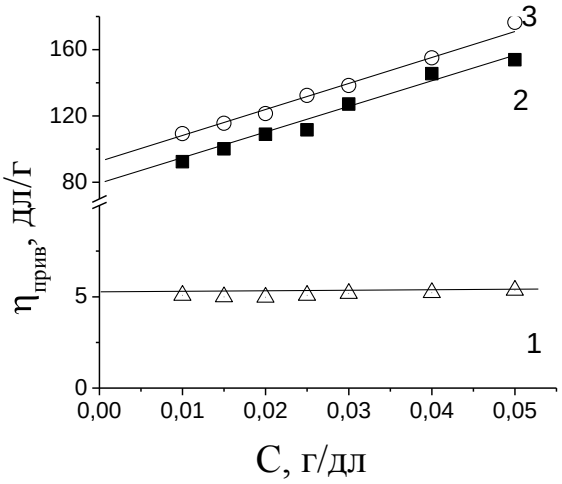


Рис. 6. Концентраційна залежність $\eta_{прив}$ для кополімеру Д70-ПАА5 у неіонній (1) та іонній (2, 3) формах. $\tau_{гідр}$= 7,5 (2) та 30 (3) хв.

При віскозиметричному дослідженні аніонних похідних розгалужених полімерів Д-ПАА*n* було зафіксовано відсутність поліелектролітного ефекту, який притаманний лінійним поліелектролітам. В області низьких концентрацій не спостерігається підвищення приведеної в'язкості (рис. 6). Очевидно, при наявності заряду на прищеплених ПАА ланцюгах зіркоподібні макромолекули кополімерів Д-ПАА*n* набувають максимально розгорнутої конформації, яка не змінюється при розведенні розчину.

<u>У четвертому розділі</u> розглянуто функціональні властивості синтезованих кополімерів Д-ПАА*n* та їх аніонних похідних, зокрема їх флокуляційну активність щодо полідисперсних водних суспензій каоліну, в тому числі в присутності іонів міді, а також наведено результати використання кополімерів Д-ПАА*n* як матриць для синтезу високоактивних нанокаталізаторів.

Флокуляційна активність синтезованих кополімерів

Для дослідження флокуляційної активності кополімерів Д-ПАА*n* було використано дві модельні системи: водні дисперсії каоліну з низьким (С = 4 г/л) та високим (С = 30 г/л) вмістом дисперсної фази. Перша система моделює один із етапів очищення технічної води при водозаборі з річок, друга система – процес освітлення індустріальних вод із високим вмістом глинистих мінералів.

На рис. 7, як приклад, наведено залежність інтенсивності розсіювання світла дисперсією каоліну у воді (С = 4 г/л) від концентрації полімерів-флокулянтів та часу проходження взаємодії в системі.

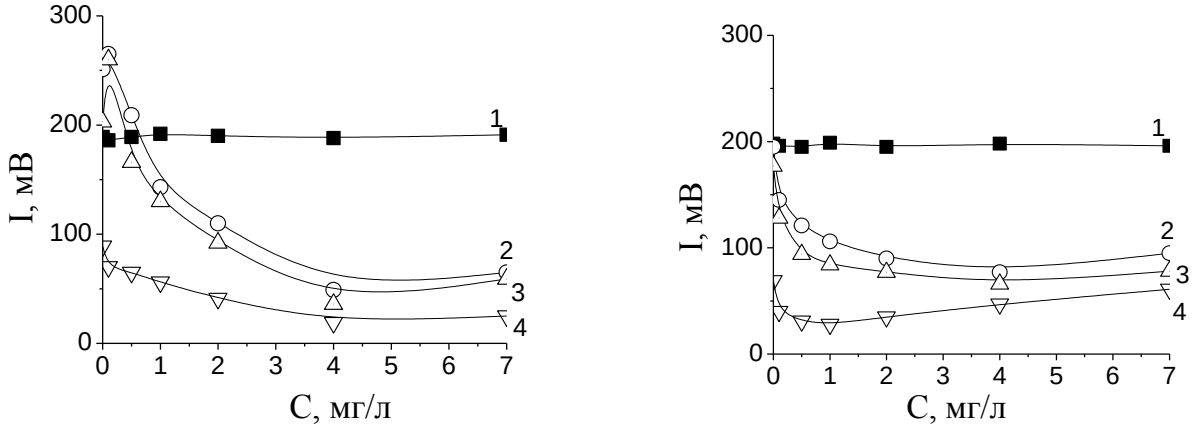


Рис. 7. Концентраційна залежність інтенсивності розсіювання світла через 0 (1), 5 (2), 15 (3) та 120 (4) хв. після початку флокуляції в системах каолін/Д70-ПАА20 (а) та каолін/ПАА (б).

Встановлено, що при концентраціях полімеру-флокулянту, вищих за 4 мг/л, розгалужені кополімери Д-ПААn є більш ефективними у порівнянні з лінійним ПАА за ступенем освітлення дисперсії, проте процес осадження дисперсії протікає повільніше, ніж для ПАА.

В області концентрацій, нижчих за 4 мг/л, синтезовані кополімери працюють як стабілізатори дисперсії. На концентраційних залежностях інтенсивності розсіювання світла реєструється збільшення інтенсивності (див. рис. 7, *а*). Цей ефект відсутній при використанні лінійного ПАА (див. рис. 7, *б*).

Структура осаду, що утворився внаслідок флокуляції дисперсії каоліну, залежить від внутрішьомолекулярної будови кополімеру в розчині й корелює зі значеннями компактності макромолекул (див. табл. 2). Чим компактніша структура макромолекул кополімерів у розчині, тим більш дрібні флокули утворюються (рис. 8).

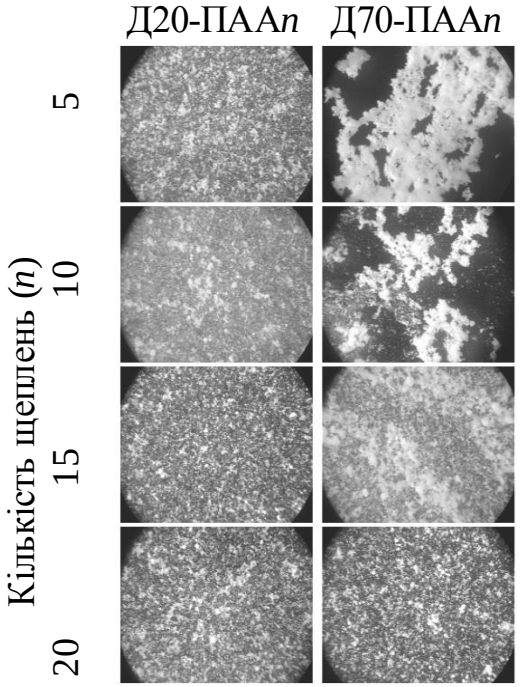


Рис. 8. Мікрофотографії осаду каоліну після флокуляції і.

При дослідженні флокуляції систем із високим вмістом дисперсної фази (С = 30 г/л) встановлено, що компактність розгалужених макромолекул впливає на швидкість осадження дисперсії каоліну. Збільшення розміру макроклубка для систем із близьким значення компактності макромолекул (див. табл. 2) не забезпечує суттєвого пришвидшення осадження дисперсії, тоді як зменшення компактності призводить до помітного зростання швидкості осідання флокул при збільшенні R_g (рис. 9) .

Залежність оптичної густини супернатанта, яка характеризує освітлення системи полімером-флокулянтом, від розміру макроклубка (рис. 10) є дзеркальним відображенням залежності, представленої на рис. 9, і також корелює зі значеннями компактності макромолекул (див. табл. 2). Оптична густина супернатанта визначається ступенем зв'язування найдрібніших часточок полідисперсної суспензії полімером-флокулянтом, тобто доступністю функціональних груп полімерного ланцюга.

У кополімерах серії Д70-ПААn при збільшенні кількості прищеплених ланцюгів їх конформація змінюється від грибоподібної ("mushroom") до чев'якоподібної ("worm-like"), а в кополімерах серії Д20-ПААn конформація прищеплених ПАА ланцюгів є чер'якоподібною для всієї серії кополімерів. Очевидно, що при більш витягнутій конформації прищеплених ПАА-ланцюгів доступ найменших часточок дисперсії каоліну є практично однаковим для кополімерів із близьким значенням параметра компактності макромолекулярного клубка. Найбільшою флокуляційною активністю за всіма параметрами характеризуються розгалужені кополімери з найменш компактною структурою макромолекул.

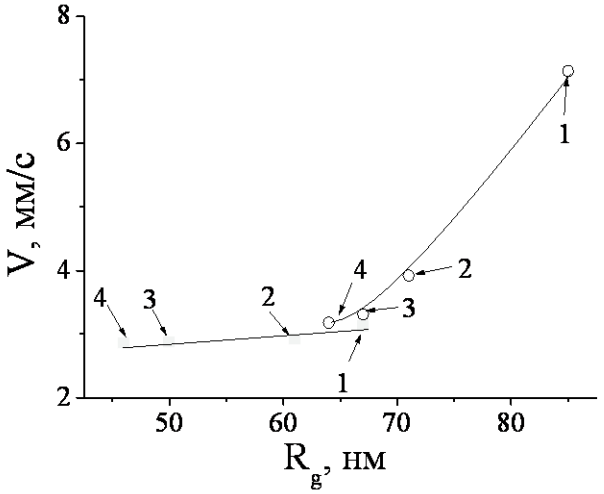


Рис. 9. Залежність швидкості осадження дисперсії від розмірів макромолекул Д70-ПААn (○) та Д20-ПААn (■), n = 5 (1); 10 (2); 15 (3); 20 (4). $C_{полім} = 10^{-3}$ г/дл.

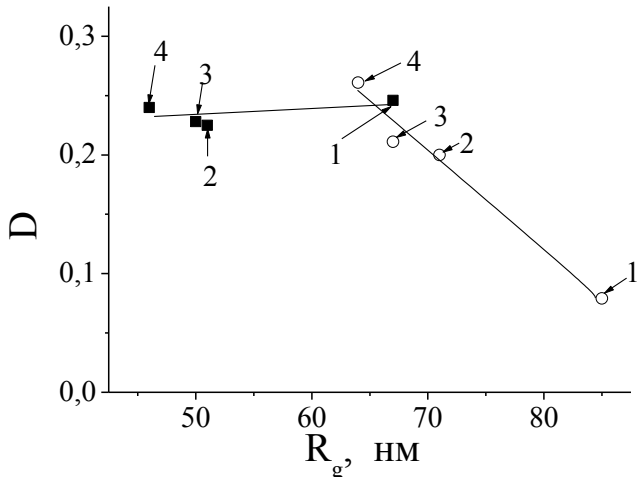
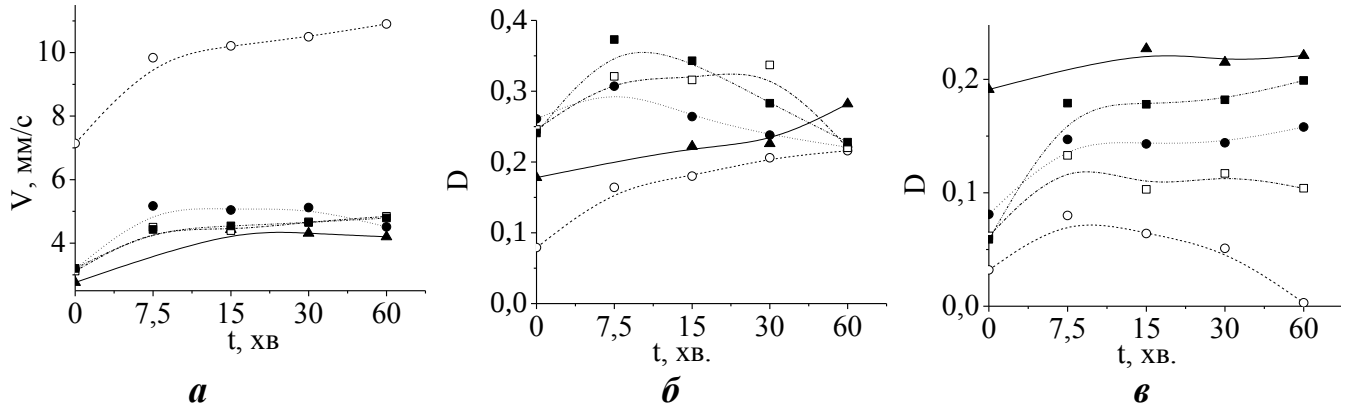


Рис. 10. Залежність оптичної густини супернатанту від розмірів макромолекул Д70-ПААn (○) та Д20-ПААn (■), n = 5 (1); 10 (2); 15 (3) та 20 (4). $C_{полім} = 10^{-3}$ г/дл.

При появі в процесі гідролізу іоногенних груп на прищеплених ланцюгах розгалужених кополімерів Д-ПААn макромолекули набувають гранично розгорнутої конформації (див. рис. 6), що повинно збільшити кількість контактів функціональних груп полімеру з дисперсними часточками. Проте, оскільки і поверхня каоліну, і полімер у звичайних умовах заряджені негативно, можливе погіршення зв'язування часточок дисперсної фази полімерними ланцюгами внаслідок електростатичного відштовхування.

Дослідження процесу флокуляції дисперсії каоліну в присутності аніонних похідних Д-ПААn показало, що збільшення ступеня гідролізу приводить до підвищення швидкості осадження дисперсії в усьому дослідженому інтервалі концентрацій полімеру-флокулянту, причому всі гідролізовані кополімери працюють краще, ніж лінійний аніонний ПАА, одержаний в аналогічних умовах гідролізу (рис. 11, *а*).



а ***б*** ***в***

Рис.11. Залежність швидкості осадження дисперсії (а) та освітлення супернатанту (б, в) від часу гідролізу для зразків ПАА (▲), Д70-ПАА5 (○), Д70-ПАА20 (●), Д20-ПАА5 (□) та Д20-ПАА20 (■). $C_{полім.} = 10^{-3}$ (а, б) та 10^{-2} (в) г/дл.

Підвищення концентрації полімеру-флокулянту забезпечує підвищення швидкості осадження дисперсії, проте концентраційна залежність ступеня

освітлення супернатанту носить більш складний характер. При концентрації С = 10^{-3} г/дл розгалужені аніонні похідні Д-ПАА*n* працюють краще, ніж аніонний ПАА, тільки при найвищих ступенях гідролізу (див. рис. 11, *б*). Встановлено оптимальну концентрацію аніонних Д-ПАА*n* (С = 10^{-2} г/дл), при якій усі розгалужені кополімери в іонній формі працюють краще за лінійний аналог, а зразок Д70-ПАА5 ($t_{гідр}$ = 60 хв.) освітлює супернатант до значення оптичної густини дистильованої води (рис. 11, *в*).

Флокуляція Cu^{2+}-вмісних дисперсій каоліну синтезованими кополімерами

При дослідженні двокомпонентної системи *каолін/Cu^{2+}* показано, що каолін здатний вилучати іони Cu^{2+} з водного розчину (рис. 12). В системі *полімер/Cu^{2+}* виявлено, що при взаємодії аніонних похідних синтезованих зразків із водним розчином сульфату міді (II) утворюється нерозчинний комплекс *полімер/іон металу*. Методом ІЧ спектроскопії встановлено, що мідь утворює зв'язки як із карбоксилатними, так і з карбамідними групами полімерного ланцюга.

Вилучення Cu^{2+} із водного розчину за даними атомної абсорбції при флокуляції Cu^{2+}-вмісних дисперсій каоліну проходить більш ефективно в присутності розгалужених кополімерів Д-ПАА*n* в порівнянні з лінійним ПАА (див. рис. 12).

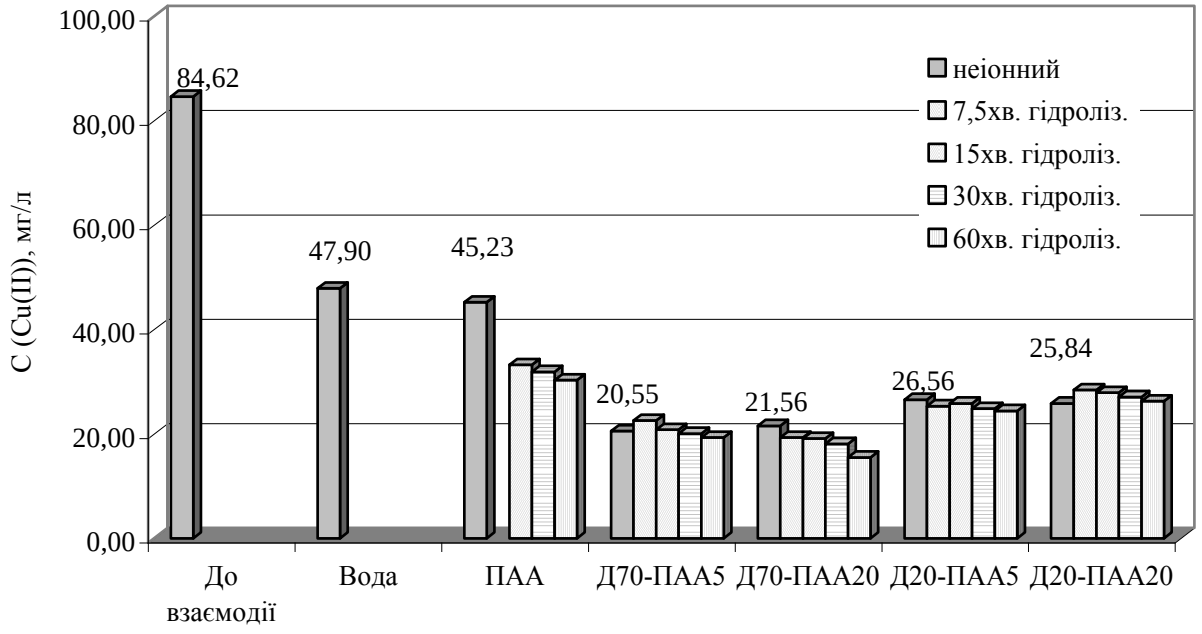


Рис. 12. Вміст іонів Cu^{2+} в супернатанті після осадження дисперсії. Цифрами позначено вміст іонів Cu^{2+} у відсутності флокулянту та при використанні неіоногенних зразків полімерів. $C_{полім.}$ = 10^{-3} г/дл, $C_{каоліну}$ = 3 г/дл.

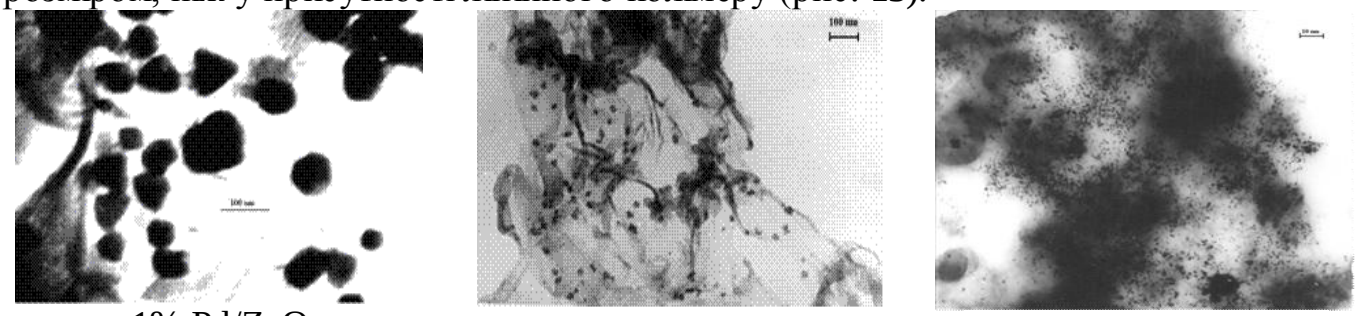
Встановлено, що існує оптимальна концентрація полімеру (С = 10^{-3} г/дл), за якої видалення іонів Cu^{2+} з супернатанту відбувається найбільш повно. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що при більш високих концентраціях полімеру каолін осідає занадто швидко, і системі недостатньо часу для максимальної взаємодії іонів Cu^{2+} як з полімером, так і з каоліном. Як видно з наведених даних, використання як неіоногенних, так й іоногенних кополімерів Д-ПАА*n* дозволяє покращити видалення іонів Cu^{2+} в процесі флокуляції в 1,3–2,5 рази.

Порівняння даних по вилученню іонів Cu^{2+} при флокуляції Cu^{2+}-вмісних дисперсій каоліну розгалуженими кополімерами Д-ПАА*n* показало, що збільшення

відстані між щепленнями забезпечує більш ефективне зв'язування іонів металу внаслідок покращення доступності функціональних груп зіркоподібного полімеру. Кополімери серії Д70-ПАА*n* як у неіоногенній, так і в іоногенній формах видаляють іони Cu^{2+} краще, ніж кополімери Д20-ПАА*n* (див. рис. 12).

Розгалужені кополімери як матриці для створення нанокаталізаторів

З використанням кополімеру Д70-ПАА5 було синтезовано нанесений на оксид цинку нанорозмірний паладієвий каталізатор за методикою, в якій раніше використовували лінійні полімери. При застосуванні розгалуженого кополімеру формуються зерна паладієвого каталізатора більш однорідні та суттєво менші за розміром, ніж у присутності лінійного полімеру (рис. 13).



1% Pd/ZnO 1% Pd-ПАА/ZnO 1% Pd-Д70-ПАА5/ZnO

Рис. 13. Мікрофотографії нанесеного паладієвого каталізатора.

На модельній реакції гідрування 3,7,11-триметилдодецин-1-олу-3 було показано високу активність синтезованого нанокаталізатора (швидкість реакції підвищується у 2–8 разів у порівнянні з каталізаторами, одержаними на лінійних полімерних матрицях). Отримані результати свідчать про перспективність подальших досліджень можливості застосування розгалужених кополімерів Д-ПАА*n* як полімерних матриць для створення нанокаталітичних систем.

ВИСНОВКИ

1. Методом радикальної прищепленої полімеризації в присутності іонів Ce(IV) як ініціатора синтезовано розгалужені полімерні системи декстран-поліакриламід (Д-ПАА) з різною величиною декстранового ядра ($M_w = 2 \cdot 10^4$ та $M_w = 7 \cdot 10^4$) та різною кількістю й довжиною прищеплених ПАА ланцюгів. Запропоновано механізм ініціювання процесу, згідно з яким утворення вільного радикалу відбувається на атомі Оксигену спиртової групи без розриву С–С зв'язку глікозидного циклу декстрану.

2. Показано, що архітектура розгалужених макромолекул визначає внутрішньомолекулярну структуру кополімерів у розчині. Зіркоподібні полімерні системи Д-ПАА характеризуються більшою компактністю макромолекул у порівнянні з лінійними ПАА близької молекулярної маси, що відповідає теоретичним передбаченням для сферичних полімерних щіток. Компактність (R_g^2/M_w) розгалужених кополімерів Д-ПАА визначається відстанню між щепленнями та конформацією ПАА ланцюгів.

3. Встановлено, що в процесі лужного гідролізу при одержанні аніонних похідних розгалужені кополімери Д-ПАА характеризуються вищими ступенями конверсії у порівнянні з лінійним ПАА. Компактність макромолекул синтезованих кополімерів забезпечує високу локальну концентрацію функціональних груп,

здатних до хімічних перетворень, а розгорнута конформація ПАА ланцюгів зіркоподібного Д-ПАА – доступність амідних груп для гідролізуючого агента. Зі збільшенням кількості щеплень у Д-ПАА ступінь конверсії амідних груп у карбоксилатні збільшується.

Встановлено відсутність поліелектролітного ефекту для аніонних похідних Д-ПАА, що пояснюється максимальним розгортанням прищеплених ланцюгів при появі на них однойменно заряджених груп при гідролізі.

4. Встановлено, що розгалужені кополімери Д-ПАА проявляють високу флокуляційну активність. Показано, що на параметри процесу флокуляції дисперсії каоліну (швидкість осадження дисперсії та ступінь освітлення супернатанта) впливає не лише розмір макромолекули полімеру-флокулянту, але і його внутрішньомолекулярна структура. Найбільшою флокуляційною активністю за всіма параметрами характеризуються розгалужені зразки з найменш компактною структурою макромолекул.

5. Показано, що видалення іонів міді(II) в процесі флокуляції Cu^{2+}-вмісних водних дисперсій каоліну проходить в 1,3-2,5 рази ефективніше при використанні як флокулянтів розгалужених Д-ПАА та їх аніонних похідних у порівнянні з лінійними поліакриламідними аналогами. Збільшення відстані між щепленнями в розгалужених кополімерах забезпечує більш ефективне зв'язування іонів металу внаслідок покращення доступності функціональних груп прищеплених ланцюгів. Встановлено кореляцію між компактністю макромолекул розгалужених кополімероів у розчині та ефективністю видалення іонів Cu^{2+}.

6. Використання синтезованих розгалужених кополімерів як матриць при одержанні нанесеного паладієвого каталізатора забезпечує формування більш однорідних та суттєво менших за розміром нанокаталітичних систем, які характеризуються вищою активністю у реакціях гідрування ненасичених вищих спиртів у порівнянні з системами, отриманими з використанням лінійних полімерів.

Основні результати дисертації викладено в наступних публікаціях:

1. Kutsevol N. Flocculation properties of Dextran-*graft*-Polyacrylamide of various internal structure / Natalia Kutsevol, **Mykola Bezuglyi**, Valentina Vysotska // Ecological Chemistry and Engineering A. – 2009. – V. 16, № 1-2. – P. 128-133. *(Особ.вн.: Синтез двох серій кополімерів декстран-поліакриламід з різною молекулярною масою полісахаридного ланцюга, дослідження їх флокуляційної активності).*

2. Kutsevol N. Light Scattering and Viscometry Study of Star-Like Dextran-*graft*-Polyacrylamide / Natalia Kutsevol, **Mykola Bezuglyi**, Nataliya Melnyk // Chemistry and Chemical Tehnology. – 2009. – V. 3, № 4. – P. 263-268. *(Особ.вн.: Синтез кополімерів декстран-поліакриламід, визначення їх молекулярних параметрів та дослідження їх поведінки в розчині).*

3. Синтез і структурні особливості розгалужених полімерів у розчині / Н.В. Куцевол, **М.Ю. Безуглий**, О.Ю. Колендо, Н.П. Мельник // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 2. – С. 158-165. *(Особ.вн.: Дослідження кінетики перетворення Ce (IV)-Ce (III) в процесі ініціювання реакції кополімеризації, синтез розгалужених кополімерів з різним часом ініціювання, одержання їх аніонних похідних, порівняльний аналіз їх внутрішньомолекулярної структури).*

4. **Безуглий М.** Вплив компактності структури розгалужених полімерів на параметри процесу флокуляції / М.Ю. Безуглий, Н.В. Куцевол // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 3. – С. 271-276. *(Особ.вн.: Дослідження флокуляційної активності кополімерів декстран-поліакриламід та їх аніонних похідних, встановлення параметрів видалення іонів міді з розчину)*.

5. Comparative Study of Branched and Linear Polymers for the Regulation of Clay Dispersion Stability / Dorota Ziolkovsla, Natalia Kutsevol, **Mykola Bezuglyi,** Alexander Shyichuk // Molecular Crystals and Liquid crystals. – 2011. – V. 536. – P. 173/[405]-181/[413]. *(Особ.вн.: Синтез розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід, аналіз результатів дослідження їх структури, написання статті)*.

6. **Bezugly M.** Flocculation properties of dextran-*graft*-polyacrylamide of various internal structure / Mykola Bezugly, Nataliya Kutsevol, Valentina Vysotska // Proceedings of ECOpole. – 2008. – V. 2, № 2. – P. 299-302. *(Особ.вн.: Дослідження та порівняльний аналіз флокуляційної активності кополімерів декстран-поліакриламід)*.

7. **Безуглий М.** Синтез зіркоподібних кополімерів декстран-поліакриламід / Безуглий М.Ю., Конько Ю.В., Куцевол Н.В. // Дев'ята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії", Київ, 14-16 травня 2008 р. – С. 194.

8. Intramolecular structure of biohybrid materials based on Polyacrylamide grafted to Dextran / N. Kutsevol, J.-M. Guenet, R. Soushko, **N. Bezugly** // 7th International Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates. Marrakech, Morocco. – May 21-23, 2008. – CD, C5.

9. **Bezugly N.** Synthesis and structural properties of star-like copolymers Dextran-graft-Polyacrylamide in aqueous solution / Bezugly N., Kutsevol N. // 4th International Conference "Physics of Liquid Matter: Modern Problems" (PLMMP) . Kyiv, May 23-26, 2008. – P. 61.

10. **Bezugly M.** The influence of initiator amount on polymerization kinetics and molecular parameters of dextran-graft-polyacrylamide / Bezugly M., Kutsevol N. // 7th International conference on "Electronic Processes in Organic Materials". Lviv, May 26-30, 2008. – P. 131.

11. **Bezugly M.** Flocculation properties of dextran-*graft*-polyacrylamide of various internal structure / M. Bezugly, N. Kutsevol // Central European Conference ECOpole'08. Piechowice, Poland, October 22-25, 2008. – CD.

12. **Безуглий М.** Поліелектроліти нелінійної будови на основі гідролізованого поліакриламіду, прищепленого на декстрановий ланцюг / Безуглий М.Ю., Конько Ю.В. // XI конференція молодих учених та студентів-хіміків південного регіону України. Одеса, 13-14 листопада 2008 р. – С. 46.

13. **Bezugly M.**, Structure peculiarities of spherical polymer brushes Dextran-graft-Polyacrylamide / M. Bezugly, Yu. Konko, N. Kutsevol // 11th Essen Symposium on Biomaterials and Biomechanics: Fundamental and Clinical Applications. Essen, Germany, March 5-7, 2009. – P. 115.

14. **Безуглый Н.** Синтез и особенности структуры неионогенных и ионогенных сферических щеток декстран-полиакриламид / Н.Ю. Безуглый, Ю.В. Конько // XVI

международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов”. Москва, 13-18 апреля 2009 г. – CD.

15. **Безуглый Н.** Влияние конформации полиакриламидых цепей в разветвленных полимерах на параметры процесса флокуляции полидисперных суспензий каолина / Безуглый Н.Ю., Конько Ю.В. // IV Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Хімія і сучасні технології”. Дніпропетровськ, 22-24 квітня 2009 р. – С. 119.

16. Конько Ю.В. Особливості молекулярної структури та функціональні властивості сферичних поліелектролітних щіток декстран-поліакриламід у порівнянні з їх лінійними аналогами / Конько Ю.В., **Безуглий М.Ю.**, Куцевол Н.В. // Десята Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Київ, 19-22 травня 2009 р. – С. 186.

17. **Bezuglyi M.** Spherical water-soluble polymer brushes with dextran core and polyacrylamide corona / Mykola Bezuglyi, Natalia Kutsevol // V Scientific international conference in chemistry “Kiev – Toulouse”. Kiev, 31 May - 4 June, 2009. – P. 108.

18. Моделювання процесів очищення промислових та питних вод з використанням лінійного та нелінійного поліакриламіду / **Безуглий М.Ю.**, Зіолковська Д., Конько Ю.В., Куцевол Н.В. // VII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. Дніпропетровськ, 1-4 червня 2009 р. – С. 128.

19. **Bezuglyi M.** Kinetics of the flocculation process of kaolinite at presence of branched and linear polymers / M. Bezuglyi, Yu. Konko, N. Kutsevol // V Науково-технічна конференція “Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості”. Львів, 9-12 червня 2009 р. – С. 233-234.

20. **Безуглий М.** Водорозчинні полімерні щітки: синтез, характеристика, перспективи застосування / Безуглий М.Ю., Конько Ю.В., Куцевол Н.В. // IV International Conference “Modern problems of physical chemistry”. Donetsk, August 31 - September 3, 2009. – P. 113.

21. **Bezuglyi M.** Synthesis and prospects of application of water-soluble branched polyelectrolytes / M. Bezuglyi, N. Kutsevol, M. Rawiso, A. Rameau, V. Chumachenko, A. Zharmagambetova // 12th International and Interdisciplinary NRW Symposium “Biomaterials and Biomechanics, Fundamentals and Clinical Applications”. Essen, Germany, March 17-19, 2010. – P. 15.

22. **Безуглый Н.** Водорастворимые разветвленные полимеры декстран-полиакриламид: синтез, структура, свойства // Материалы Международного молодежного научного форума “Ломоносов-2010”. Москва, 12-15 апреля 2010 г. – CD.

23. Чумаченко В. Вплив структурного фактора розгалужених полімерів на параметри флокуляційного процесу полідисперсних глинистих суспензій / Чумаченко В.А., **Безуглий М.Ю.,** Куцевол Н.В. // Одинадцята всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії”. Київ, 19-21 травня, 2010 р. – С. 214.

24. Ziolkovska D. Comparative studies of brunched and linear polymers for the regulation of clay dispersion stability / D. Ziolkovska, N. Kutsevol, **M. Bezuglyi**, O.Shyichuk // 8th International Conference on Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials. “Synyogora Residence” Ivano-Frankivs’k region, Ukraine. 17-22 May, 2010. – P. 223.

АНОТАЦІЯ

Безуглий М.Ю. Синтез і дослідження розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід та їх аніонних похідних. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2011.

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню впливу архітектури макромолекул розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід та їх аніонних похідних на їх внутрішньомолекулярну структуру та поведінку в розчині. Одержано зіркоподібні кополімери декстран-поліакриламід (Д-ПАА) з декстрановим ядром ($M_w = 2\cdot10^4$ та $M_w = 7\cdot10^4$) та різною кількістю прищеплених ПАА-ланцюгів. Вивчено особливості ініціювання процесу радикальної кополімеризації з використанням іонів Ce(IV). Зразки ідентифіковано та досліджено методами ^{1}H ЯМР спектроскопії, віскозиметрії, гель-проникної хроматографії в поєднанні зі світорозсіюванням та рефрактометрією. Підтверджено теоретичні передбачення про те, що розгалужені полімерні системи є більш компактними у порівнянні з їх лінійними аналогами. Встановлено, що внутрішньомолекулярна структура кополімерів Д-ПАА залежить від відстані між ПАА-щепленнями, а також від їх конформації. Показано, що розгалужені кополімери Д-ПАА є перспективними функціональними матеріалами нового покоління з керованою внутрішньомолекулярною структурою, які можуть знайти застосування як флокулянти та матриці для одержання нанокаталітичних систем.

Ключові слова: розгалужені полімери, кополімери декстран-поліакриламід, компактність розгалужених макромолекул, аніонні похідні, флокуляція, нанохімія.

АННОТАЦИЯ

Безуглый Н.Ю. Синтез и исследование разветвленных сополимеров декстран-полиакриламид и их анионных производных. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2011.

Диссертация посвящена синтезу и исследованию влияния архитектуры макромолекул разветвленных сополимеров декстран-полиакриламид и их анионных производных на их внутримолекулярную структуру и поведение в растворе. Получены звездообразные сополимеры декстран-полиакриламид (Д-ПАА) с декстрановым ядром ($M_w = 2\cdot10^4$ и $M_w = 7\cdot10^4$) и полиакриламидной короной (количество привитых ПАА-цепей варьировалось от 5 до 20). Изучены особенности инициирования процесса радикальной привитой полимеризации с использованием ионов Ce(IV) и установлено, что в системе *декстран/Ce(IV)* происходит образование радикала на атоме кислорода спиртовой группы без разрыва С–С связи гликозидного кольца. Образцы идентифицированы и исследованы методами ^{1}H ЯМР спектроскопии, вискозиметрии, гель-проникающей хроматографии, упругого светорассеяния, рефрактометрии. Подтверждены теоретические предсказания о том, что разветвленные полимерные системы имеют более компактную структуру по сравнению с их линейными аналогами. Показано, что при

одинаковом количестве привитых ПАА цепей компактность структуры макромолекулы определяется расстоянием между прививками.

Установлено, что внутримолекулярная структура сополимеров Д-ПАА зависит от расстояния между ПАА прививками, а также от конформации привитых цепей. Показано, что компактность макромолекулы влияет на прохождение полимер-аналогичных превращений при получении разветвленных анионных производных методом щелочного гидролиза. Полученные разветвленные полиэлектролиты характеризуются предельно развернутой конформацией привитых цепей в растворе, следствием чего является отсутствие полиэлектролитного эффекта.

Показано, что разветвленные сополимеры Д-ПАА являются перспективными функциональными материалами нового поколения с контролируемой внутримолекулярной структурой. Эти полимеры могут найти применение в качестве флокулянтов в процессах водоочистки, в том числе для осаждения глинистых дисперсий, загрязненных ионами тяжелых металлов, а также в нанотехнологиях, в частности как матрицы для получения нанокаталитических систем.

Ключевые слова: разветвленные полимеры, сополимеры декстран-полиакриламид, компактность разветвленных макромолекул, анионные производные, флокуляция, нанохимия.

SUMMARY

Bezuglyi M.Yu. Synthesis and investigation of branched Dextran-Polyacrylamide copolymers and their anionic derivatives. – Manuscript.

Thesis for applying for candidate's degree in chemistry, speciality 02.00.06 – Macromolecule Chemistry. Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2011.

The work is devoted to the synthesis of branched Dextran-Polyacrylamide copolymers and their anionic derivatives and to the investigation of the influence of their architecture on the internal structure and behavior of macromolecules in solution. Star-like Dextran-Polyacrylamide copolymers (D-PAA) with dextran core ($M_w = 2 \cdot 10^4$ and $M_w = 7 \cdot 10^4$) and different number of grafted PAA-chains were synthesized. The peculiarities of radical copolymerization with Ce(IV) ions process initiation were studied. The samples were identified and characterized by ^{1}H NMR, Viscometry, Self-Exclusion Chromatography coupled with Light Scattering and Refractometry. The theoretical predictions about higher compactness of branched polymer systems in comparison with their linear analogues were confirmed. It is established that internal structure of D-PAA copolymers depends on distance between grafted PAA chains and on their conformation. It is shown that branched D-PAA copolymers are perspective new generation functional materials with regulated internal structure. They can be used as flocculants and matrices for manufacturing of nanocatalityc systems.

Key words: branched polymers, Dextran-Polyacrylamide copolymers, compactness of branched macromolecules, anionic derivatives, flocculation, nanochemistry.