

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

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

Куцевол Наталія Володимирівна,
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник

Київ - 2011

ЗМІСТ

| | Стор. |
|--|-------|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ..... | 5 |
| ВСТУП..... | 6 |
| РОЗДІЛ 1. РОЗГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРНІ СИСТЕМИ | 13 |
| 1.1. Особливості розгалужених полімерних систем..... | 14 |
| 1.2. Методи одержання розгалужених полімерів..... | 23 |
| 1.3. Функціональні властивості полімерних систем на основі поліакриламідів..... | 29 |
| 1.3.1. Флокуляційні властивості поліакриламіду та його похідних..... | 30 |
| 1.3.2. Взаємодія полімерів на основі поліакриламіду з іонами металів | 35 |
| 1.3.3. Одержання наноструктурованих каталітичних систем в присутності водорозчинних полімерів..... | 38 |
| РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ | 42 |
| 2.1. Об'єкти дослідження | 42 |
| 2.1.1. Синтез розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід..... | 42 |
| 2.1.2. Одержання аніонних похідних розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід..... | 43 |
| 2.2. Методи дослідження..... | 46 |
| 2.2.1. Визначення молекулярних параметрів полімерних зразків методом гель-проникної хроматографії в поєднанні з пружним світлорозсіюванням та рефрактометрією..... | 46 |
| 2.2.2. Підтвердження структури кополімерів декстран-поліакриламід методом ¹ H-ЯМР спектроскопії..... | 49 |
| 2.2.3. Визначення гідродинамічних параметрів макромолекул методом капілярної віскозиметрії..... | 49 |
| 2.2.4. Спектроскопічні дослідження системи <i>декстран/Ce(IV)</i> в УФ та видимій області | 50 |

| | |
|--|-----------|
| | 3 |
| 2.2.5. Дослідження флокуляційної активності синтезованих кополімерів декстран-поліакриламід..... | 50 |
| 2.2.6. ІЧ спектроскопічні дослідження взаємодії іонів Cu^{2+} з синтезованими полімерами..... | 54 |
| 2.2.7. Дослідження поведінки макромолекул декстрану в розчині в присутності іонів Ce(IV) методом квазіпружного розсіювання світла | 55 |
| 2.2.8. Одержання нанорозмірних паладієвих каталізаторів на полімерних матрицях та дослідження їх каталітичної активності..... | 56 |
| РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ РОЗГАЛУЖЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ ДЕКСТРАН-ПОЛІАКРИЛАМІД ТА ЇХ АНІОННИХ ПОХІДНИХ У РОЗЧИНІ..... | 58 |
| 3.1. Синтез розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід та ідентифікація синтезованих зразків..... | 59 |
| 3.1.1. Вплив процесу ініціювання іонами Ce(IV) радикальної прищепленої полімеризації на молекулярні параметри зразків декстран-поліакриламід..... | 59 |
| 3.1.2. Дослідження механізму кополімеризації в системі <i>декстран/</i> Ce(IV) / <i>акриламід</i> методом ^1H ЯМР спектроскопії..... | 69 |
| 3.1.3. Ідентифікація синтезованих зразків методами гель-проникної хроматографії та ^1H ЯМР спектроскопії..... | 75 |
| 3.2. Особливості внутрішньомолекулярної структури неіоногенних розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід у розчині..... | 78 |
| 3.2.1. Порівняння молекулярних параметрів розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід та їх лінійних аналогів..... | 78 |
| 3.2.2. Вплив архітектури розгалужених макромолекул на їх внутрішньомолекулярну структуру в розчині..... | 81 |
| 3.3. Аніонні похідні розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід | 83 |
| 3.3.1. Визначення впливу архітектури макромолекул декстран-поліакриламід на перебіг реакції полімер-аналогічних перетворень..... | 84 |

| | |
|--|------------|
| | 4 |
| 3.3.2. Гідродинамічні характеристики розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід в неіонній та іонній формах..... | 90 |
| РОЗДІЛ 4. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ РОЗГАЛУЖЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ..... | 94 |
| 4.1. Флокуляційна активність кополімерів декстран-поліакриламід та їх аніонних похідних..... | 94 |
| 4.1.1. Флокуляція дисперсій каоліну з низьким вмістом дисперсної фази в присутності неіонних кополімерів декстран-поліакриламід | 94 |
| 4.1.2. Флокуляція дисперсій каоліну з високим вмістом дисперсної фази в присутності неіонних кополімерів декстран-поліакриламід | 100 |
| 4.1.3. Флокуляція дисперсій каоліну з високим вмістом дисперсної фази в присутності аніонних похідних кополімерів декстран-поліакриламід | 111 |
| 4.1.4. Флокуляція Cu^{2+} -вмісних дисперсій каоліну в присутності синтезованих кополімерів декстран-поліакриламід та їх аніонних похідних..... | 118 |
| 4.2. Зв'язування іонів металів аніонними похідними розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід | 123 |
| 4.3. Створення металовмісних каталітичних наносистем з використанням розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід | 128 |
| ВИСНОВКИ..... | 133 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ..... | 135 |
| ДОДАТКИ..... | 153 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

| | |
|---|---|
| D20 | - декстран з молекулярною масою $M_w = 2 \cdot 10^4$ |
| D70 | - декстран з молекулярною масою $M_w = 7 \cdot 10^4$ |
| AA | - акриламід (мономер) |
| ПАА | - поліакриламід |
| Д-ПАА | - прищеплені кополімери декстран-поліакриламід |
| SEC | - гель-проникна хроматографія |
| LS | - метод пружного світлорозсіювання |
| Rf | - диференційна рефрактометрія |
| M_w | - середньомасова молекулярна маса |
| M_n | - середньочислова молекулярна маса |
| M_w / M_n | - полідисперсність полімеру |
| R_g | - радіус інерції макроклубка |
| R_g^2 / M_w | - фактор компактності розгалуженої макромолекули |
| R_h | - гідродинамічний радіус макроклубка |
| $\tau_{\text{гідроліз}}$ | - час гідролізу полімерних зразків |
| A | - ступінь конверсії полімеру при гідролізі |
| $\eta_{\text{пр}}$ | - приведена в'язкість розчину |
| $[\eta]$ | - характеристична в'язкість |
| σ_{H^+} та σ_{OH^-} | - поглинання протонів та гідроксил-іонів при кислотно-лужному титруванні полімерного зразка |

ВСТУП

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 поліакриламідну 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 наноконструкції, 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 наноконструкцій” (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 поліакриламід у різній молекулярній масі 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 ^1H ЯМР спектроскопії встановлено, що прищеплення поліакриламідних ланцюгів до декстрану при ініціюванні процесу радикальної кополімеризації іонами Ce(IV) відбувається без розриву C–C зв'язку декстранового циклу. Запропоновано механізм ініціювання реакції радикального прищеплення поліакриламідів до декстрану в присутності солей церію(IV).

При дослідженні трикомпонентної системи *каолін / Me^{2+} / розгалужений кополімер декстран-поліакриламід* показано переваги використання розгалужених полімерних систем 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 полімери 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 внутрішньомолекулярної 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 / Се(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 / Се(IV)*; проведено полімер-аналогічні перетворення для отримання аніонних похідних розгалужених кополімерів; проаналізовано ІЧ спектри та визначено ступінь перетворення неіоногенних кополімерів 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 Се(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 / Се(IV)* проведено з проф. Колендо О.Ю. Вязкозиметричні дослідження виконано у співпраці з інж. Висоцькою В.І.

Дослідження стабілізації / дестабілізації каолінових дисперсій розгалуженими та лінійними полімерами проведено у співпраці з Зюлковською Д. і 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. Сокольського, 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.

РОЗДІЛ 1

РОЗГАЛУЖЕНІ ПОЛІМЕРНІ СИСТЕМИ

Унікальні фізико-хімічні властивості розгалужених кополімерів зумовлені широкими можливостями цілеспрямованого регулювання їх структури. Поведінка таких полімерних систем значною мірою обумовлена параметрами вихідної архітектури макромолекул, такими як кількість (густина) щеплень, довжина основного та прищеплених ланцюгів, їх хімічна природа, яка визначає їх гнучкість, відгук на різноманітні зовнішні фактори, зокрема, якість розчинника, рН середовища, температуру тощо. Крім того, ускладнення хімічної структури шляхом додаткової модифікації макромолекул може забезпечити появу нових властивостей. Наприклад, введення амфіфільності в структуру макромолекули може сприяти як внутрішньо-, так і міжмолекулярній самоорганізації (утворенню внутрішньо- та міжмолекулярних просторових структур) [1]. Теоретичні [2-6] та експериментальні дослідження внутрішньомолекулярної структури таких систем [7-9], що проводяться останнім часом, дозволяють розглядати такі матеріали як наноструктуровані полімерні системи [10, 11], які є не лише перспективними технологічними матеріалами, але і цікавим об'єктом фундаментальних та теоретичних досліджень.

Розгалужені полімери широко використовуються в техніці (полімерні конструкційні матеріали, нанокомпозити, плівкові покриття, ін.), в електроніці та мікроелектроніці (поліелектроліти, напівпровідники, полімерні плазмони), в хімії (нанореактори, полімерні матриці), в медицині (фармакологічні наноконтейнери), в екології (високочутливі сенсори моніторингу навколишнього середовища) [12-14].

1.1. Особливості розгалужених полімерних систем

На даний час в літературі описано наступні типи розгалужених полімерів [15]:

1. *Полімери зі статистично розгалуженими ланцюгами* (кількість розгалужень може бути різною - макромолекули можуть бути слабо- або сильнорозгалуженими). Цей тип характеризується числом розгалужень та середньою молекулярною масою “гілок”. Структура цих полімерів визначається кінетикою реакції передачі ланцюга через полімер (як, наприклад, при радикальній полімеризації етилену або вінілацетату) [16].

2. *Гребенеподібні полімери* утворюються, якщо бокові “гілки” (навіть дуже довгі) приєднуються до основного ланцюга більш менш регулярно. Звичайно функціональність (f) вузлових точок дорівнює трьом, хоча зустрічаються полімери з $f=4$ (або 6). Гребенеподібні полімерні молекули з високою густиною бокових “гілок” розглядають в сучасній науковій літературі фізиками-теоретиками як “циліндричні щітки” [17-23].

3. *Зіркоподібні полімери* – розгалужені макромолекули, в яких “промені” виходять з одного центру. При цьому вважають, що вони мають однакову довжину [17, 24, 25]. В теоретичних роботах зіркоподібні полімери розглядають як “сферичні щітки” [25].

4. *H-полімери* утворюються, коли до кінцевих груп основного ланцюга приєднані по дві “гілки” однакової довжини. До H-полімерів за своєю структурою подібні так звані рот-рот-полімери, в яких кількість ланцюгів на кінцях основного ланцюга більша двох. До характеристики цих розгалужених полімерів додається ще один параметр – кількість “гілок” на кінцях основного ланцюга.

5. *Дендримери* мають структуру зірок (“starburst”), проте ланцюги, що виходять з центру, є тільки першою генерацією, яка далі розгалужується, продукуючи наступні покоління. В деяких роботах дендримери нерегулярної будови називають гіперрозгалуженими полімерами з топологією “нерегулярного дерева Кейлі” [15].

В теоретичних роботах було показано, що в розгалужених макромолекулах з рідкими розгалуженнями, зіркоподібних полімерах з малою кількістю “променів” або Н-полімерах всі “гілки” мають конформацію наближену до гаусової, оскільки в них практично відсутні внутрішньомолекулярні стеричні обмеження. У випадку гребенеподібних полімерів з високою густиною розгалужень, багатопроневих зірок, дендритів тільки периферичні фрагменти довгих гнучких ланцюгів можуть набувати такої конформації. В цих полімерах можна виділити ядро з розгорнутою конформацією ланцюгів та малорухливими ланками та периферійну частину з гаусовою конформацією ланцюгів та рухливими ланками [26-28].

Така неоднорідність внутрішньомолекулярної структури впливає на величину відношення гідродинамічного радіуса макромолекули (R_h) до її радіуса інерції (R_g): $\rho = R_h / R_g$. Цей параметр кількісно характеризує середню густину ланок в полімерному клубку [15]. Наприклад, для лінійного полістиролу $\rho = 0.73-0.78$, а для 50-проневих зірок $\rho = 1.043$ при молекулярній масі “гілки” $1 \cdot 10^4$ та $\rho = 0.971$ при молекулярній масі “гілки” $2 \cdot 10^4$ [29].

Оцінка впливу вихідної архітектури макромолекул на фізико-хімічні властивості розгалуженого полімеру базується на визначенні особливостей внутрішньомолекулярної структури ізольованих макромолекул. Теоретичні передбачення та моделювання поведінки полімерних систем є досить складними, тому переважна кількість теоретичних робіт, що з’явилися останніми роками, використовує для розрахунків модельні системи порівняно простої будови, зокрема, зіркоподібні та гребенеподібні полімери [15, 24, 25]. Теорія сферичних та циліндричних щіток, яка описувала поведінку полімерних ланцюгів, прищеплених до певної поверхні [3, 30, 31], досить успішно на даний час застосована до полімерних систем, в яких замість поверхні, до якої прищеплені полімерні ланцюги, використовується полімер-основа певної гнучкості та довжини. При математичному

моделюванні таких систем враховують хімічну природу структурних елементів основного та прищеплених ланцюгів розгалуженого полімеру (гідрофобність або гідрофільність), кількість щеплень та їх довжину (кількість мономерних ланок в прищеплених ланцюгах), величину ядра сферичної полімерної щітки або довжину полімеру-основи циліндричної полімерної щітки, термодинамічну якість розчинника тощо [32].

Більшість реальних полімерних розгалужених систем є складнішими за теоретичні моделі, тому апробація таких моделей зазвичай проводиться на найпростіших реальних системах. Для розгалужених систем найпростішою експериментальною моделлю є зіркоподібні полімери, а також полімери, які відповідають теоретичній моделі сферичної полімерної щітки [25, 33]. Для таких систем проводять аналіз таких макромолекулярних параметрів, як гідродинамічний радіус $\langle R_H \rangle$, радіус інерції $\langle R_g \rangle$, другий віріальний коефіцієнт A_2 , характеристична в'язкість $[\eta]$ тощо. Фактично, в найпростішій моделі зіркоподібних розгалужених полімерів є три варіабельні параметри - це кількість розгалужень (щеплень), молекулярна маса прищеплених ланцюгів, а також хімічна природа полімеру.

Для теоретичних розрахунків та передбачення властивостей полімерних систем в залежності від їх структури застосовують різні математичні моделі, зокрема, модель випадкового скручування ("random walk" model), скейлінгову модель, а також використовують метод самоузгодженого поля [34], теорію графів [35] та ін. [6, 36].

Розгалужені полімери в порівнянні з лінійними є більш складними для математичного моделювання, причому навіть найпростіші з них – зіркоподібні структури – мають додаткові чинники, зумовлені вихідною архітектурою макромолекул. Daoud та Cotton [37], а також Бірштейн та Жуліна [38] застосували скейлінгову модель, яку розробив de Gennes [39] для лінійних полімерів, до зіркоподібних полімерних структур. Згідно цих уявлень структура полімерної зірки складається з 3 областей: внутрішнє ядро (подібне розплаву), середня область, що подібна до концентрованого

розчину, та зовнішня область (зовнішній шар), яка подібна до напіврозведеного розчину. Полімерні “промені” зіркоподібної структури розглядаються як послідовність сферичних блобів, що збільшуються за об’ємом. Причому всередині блоба кожна полімерна ділянка поводить себе як ізольована (Рис. 1.1). Оскільки об’єм, який є доступним для даного ланцюга, збільшується з відстанню (r) від центра зірки, об’ємна частка мономерних ланок $\rho(r)$ повинна бути спадаючою функцією від r .

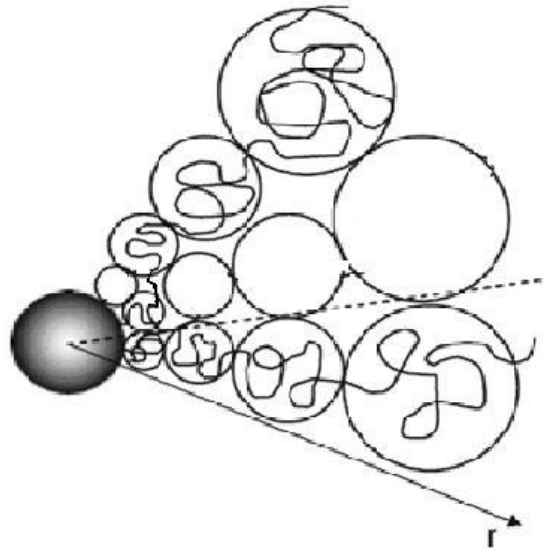


Рис. 1.1. Схематичне зображення блоба.

Згідно цього підходу профіль щільності (об’ємної концентрації) мобільних мономерних ланок математично описується наступною функцією:

$$\rho(r) = f^{(3\nu-1)/2\nu} \left(\frac{r}{a} \right)^{(3\nu-1)/\nu} \left(\frac{V}{a^3} \right)^{(3\nu-1)/\nu},$$

де f – функціональність, або кількість полімерних гілок (щеплень); a – розмір мономерної ланки; $\nu=0,588$ (в хорошому розчиннику) або $\nu=0,500$ (в θ -розчиннику); V – виключений об’єм (excluded volume interaction). Приблизна оцінка цієї залежності в хорошому розчиннику: $\rho(r) \sim f^{0,65} \cdot r^{-1,30}$. Тобто кількість “променів” (або щеплень) прямим чином впливає на внутрішньомолекулярну структуру макромолекули. Було показано, що зі збільшенням кількості променів в зіркоподібній полімерній структурі від 3 до 270 компактність макромолекули збільшується настільки, що

макромолекула нагадує тверду сферичну структуру, а конформація прищеплених ланцюгів змінюється від статистичної до максимально витягнутої [32, 40-43].

При моделюванні систем, в яких щеплення проводиться на гнучку полімерну макромолекулу, було показано, що зі збільшенням кількості щеплень полімерна основа набуває більш розгорнутої конформації, що приводить до зростання $\langle R_g^2 \rangle$ [25]. Проте, коли довжина прищеплених ланцюгів є значно більшою за розміри полімерної основи, на яку відбувається щеплення, ефект зростання $\langle R_g^2 \rangle$ при збільшенні кількості щеплень практично нівелюється.

Щодо довжини гнучких прищеплених ланцюгів, скейлінгова теорія передбачає, що в хорошому розчиннику середньоквадратичний радіус макромолекули (відстань від центра “зірки” до кінця “променя”) та радіус інерції співвідносяться як $\langle R^2 \rangle \sim \langle R_g^2 \rangle \sim n^{1.18} \cdot f^{0.41}$, а при T_θ (в θ -умовах) $\langle R^2 \rangle \sim n \cdot f^{0.50}$. Проте експериментально було показано, що в θ -умовах показник при f значно менший (0,31), тому було зроблено висновок, що скейлінговий режим для θ -розчинника може бути досягнутий тільки при дуже великих значеннях f .

Для перевірки передбачень скейлінгового підходу та визначення інших властивостей зіркоподібних полімерів, включаючи структурний фактор в дуже розведених розчинах, було застосовано комп’ютерне моделювання методами Монте-Карло та молекулярної динаміки [25, 44, 45]. Показано [46], що існує кореляція між експериментальними та теоретичними роботами.

При моделюванні конформації гнучких полімерних ланцюгів, прищеплених на тверду поверхню, теоретичні розрахунки показали [4, 32, 47], що відстань між щепленнями (або параметр N - кількість мономерних ланок між щепленнями), визначає конформацію полімерних ланцюгів. Якщо щеплення є достатньо рідкими, то ланцюги утворюють окремі клубки, які не перекриваються. Кожен прищеплений ланцюг за таких

умов набирає форми сфери з радіусом, який відповідає радіусу Флорі для клубка в хорошому розчиннику:

$$R_F = n^{3/2} \cdot a,$$

де a – розмір мономерної ланки, n - кількість мономерних ланок в прищепленому ланцюзі.

Прищеплені ланцюги не перекриваються, якщо:

$$Na^{-2}R_F^2 < 1 \text{ або } N < n^{-6/5}$$

При зростанні кількості щеплень (зростанні параметра N), ланцюги набувають все більш витягнутої конформації [32]. В роботі [48] ці теоретичні передбачення знайшли експериментальне підтвердження для полімерних систем, одержаних прищепленням ПАА-ланцюгів до полісахаридної основи. Методом малокутового рентгенівського розсіювання, який дає змогу оцінити локальну структуру полімерних ланцюгів, показано, що при зменшенні відстані між щепленнями гнучкі поліакриламідні ланцюги набувають витягнутої конформації, так званої черв'якоподібної” (“worm-like”), яка не змінюється по мірі віддалення від місця щеплення. При збільшенні відстані між щепленнями реалізується два типи конформації: наближена до статистичного клубка (на значній відстані від основи) та більш витягнута (біля місця щеплення). Така конформація має назву “грибоподібна” (“mushrooms”) (Рис. 1.2).

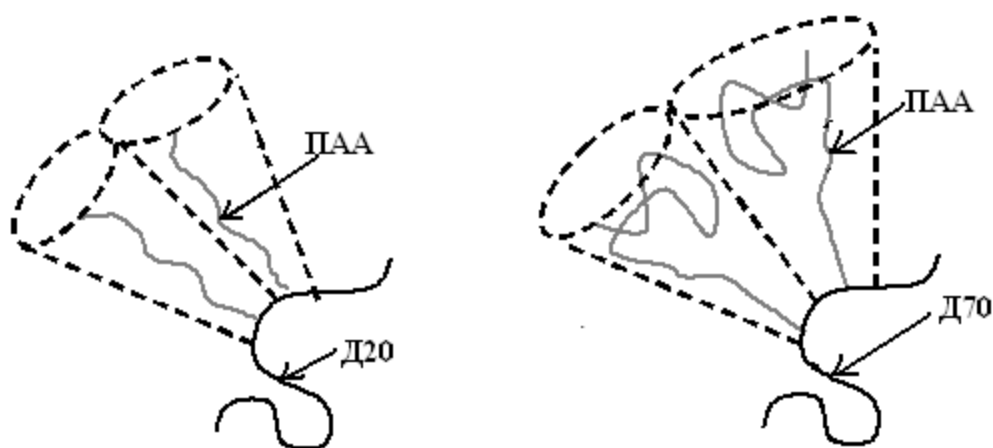


Рис. 1.2. Схематичне зображення фрагментів кополімерів з різною відстанню між щепленнями.

Для розгалужених поліелектролітів (ПЕ) кількість варіабельних параметрів, що впливають на структуру полімеру в розчині, збільшується. Так, на конформацію макромолекули впливатиме рН розчину, іонна сила, заряд протиіону, ін.

Значний вплив на внутрішньомолекулярну структуру поліелектролітів мають внутрішньомолекулярні електростатичні взаємодії. Присутність в розчині невеликих за розмірами протиіонів приводить до часткового екранування кулонівських взаємодій. Вперше було досліджено вплив розподілу заряду на полімерних ланцюгах та локалізації протиіонів у розчині в умовах конденсації Меннінга [49]. В розведених розчинах розгалужених поліелектролітів, що не містять доданих солей, розподіл протиіонів є неоднорідним [31, 50-58]. Подібно до сильно заряджених колоїдних часточок розгалужені ПЕ (зіркоподібні, дендримери, гіперрозгалужені, молекулярні та колоїдні ПЕ щітки) мають високий локальний електростатичний потенціал [30]. В результаті протиіони залишаються переважно в безпосередній близькості від макромолекули (полііону). На відміну від класичних твердофазних колоїдних часточок, в розгалужених макромолекулах ПЕ об'єм, який займають мономерні ланки всередині клубка, є малим, отже такі макроіони можуть містити велику кількість протиіонів всередині молекули. Перехід протиіонів в розчин ускладнений сильними кулонівськими взаємодіями з розгалуженими макромолекулами, що мають високу локальну концентрацію заряду на полімерному ланцюзі. Протиіони, що знаходяться всередині макроклубка, створюють осмотичний тиск, в результаті чого в розгалуженій макромолекулі ланцюги можуть випрямлятись, створюючи додаткове місце для протиіонів. Відповідно рівноважна структура є результатом суперпозиції електростатичних сил взаємодії між ланцюгами та осмотичних сил [59] (Рис.1.3).

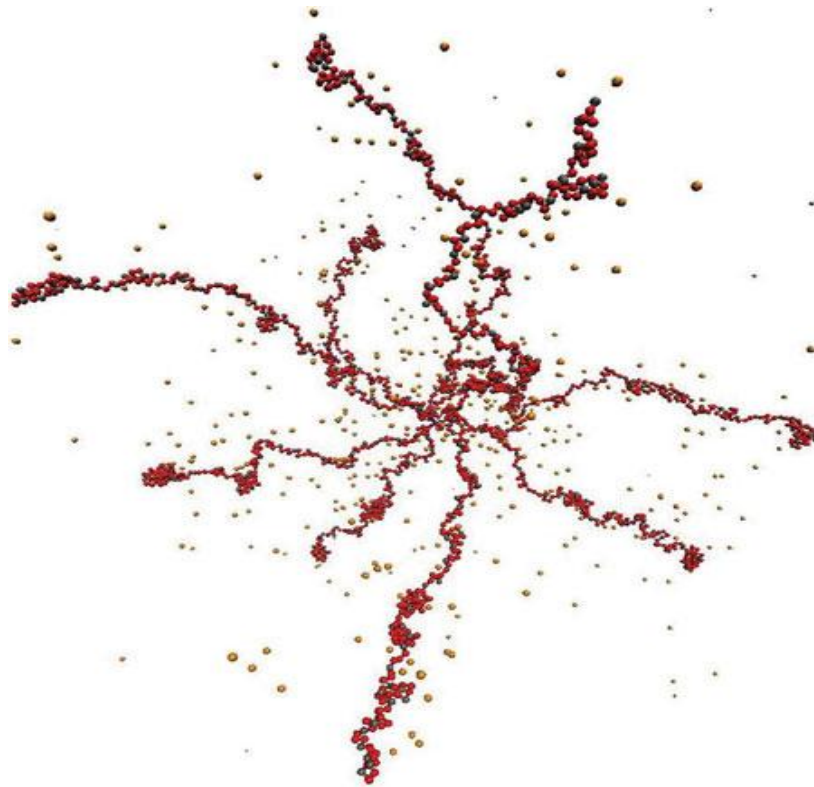


Рис. 1.3. Вигляд зіркоподібного ПЕ в чистому розчиннику, симульований методом молекулярної динаміки. Кількість розгалужень – 10, кількість мономерних ланок – 200 [59].

Концепція локалізації протионів в колоїдних ПЕ щітках та зіркоподібних поліелектролітах була підтверджена аналізом розподілу по Пуассону-Больцману [52, 53, 60]. Зрозуміло, що локалізація протионів та осмотичне набування розгалужених макроіонів можуть бути змодельовані методами Монте-Карло [61] та молекулярної динаміки [62-65]. Переконливі експериментальні підтвердження впливу локалізації протионів були одержані в результаті вимірювання осмотичного тиску в розведених безсолевих розчинах зіркоподібних ПЕ [66] та колоїдних ПЕ щіток [67, 68].

В теоретичних роботах [69, 70] досліджено вплив зміни іонної сили розчину на поведінку полімерних щіток, що є слабкими полікислотами. В таких макромолекулах локальне значення рН поступово збільшується при підвищенні концентрації доданої солі, при цьому надлишковий електростатичний потенціал $\Delta\psi$ зменшується.

При збільшенні ступеня іонізації кислих мономерних ланок збільшуються розміри щітки. Показано [71-73], що основний вплив додавання солі полягає в зменшенні диференціального осмотичного тиску, що призводить до зменшення розміру щіток. Таким чином, теорія передбачає немонотонний характер залежності розмірів ПЕ щіток від концентрації доданої низькомолекулярної солі. Це дозволяє розглядати такі речовини як нові, так звані “розумні матеріали” (“smart-polymers”).

Авторами [74] розглянуто можливі шляхи використання полімерних щіток та щіток-поліелектролітів. Такі полімери можуть використовуватись як матеріали для одержання “розумних” поверхонь, що змінюватимуть свої властивості в залежності від умов. Крім того, в експериментальних роботах [74, 75] показано, що поліелектролітні щітки можуть проявляти властивості як “м’якої”, так і “жорсткої” субстанції в залежності від присутніх протиіонів.

Таким чином, зрозуміло, що для пояснення впливу вихідної архітектури розгалужених макромолекул на їх внутрішньомолекулярну структуру, а отже і властивості у розчині, необхідно, крім хімічної природи макромолекул, аналізувати наступні структурні параметри: кількість та довжину прищеплених ланцюгів, відстань між щепленнями, ін. Проте на даний час існують тільки поодинокі порівняльні експериментальні дослідження впливу архітектури нелінійних макромолекул (неіоногенних та ПЕ) на їх внутрішньомолекулярну структуру та функціональні властивості [25, 36, 76]. Причому, якщо для модельних полімерних родин - полібутадієнів, поліізопренів, полістиролів та деяких інших водонерозчинних полімерів - з функціональністю (кількістю розгалужень від центрального ядра) від 2 до 270 проведено аналітичні теоретично-експериментальні дослідження [25], то водорозчинні розгалужені полімери практично не вивчались, що пов’язано з певними труднощами отримання модельних полімерів, які придатні для експериментального аналізу взаємозв’язку структура - властивості .

1.2. Методи одержання розгалужених полімерів

Вважають, що найкращими модельними полімерами для перевірки теоретичних розрахунків та передбачень є полімерні системи, отримані постадійним синтезом [66-70]. Спочатку методом аніонної полімеризації отримують полімери, які характеризуються вузьким молекулярно-масовим розподілом. Потім постполімеризацією макромолекул аніонних полімерів (за рахунок активних кінцевих груп ланцюгів) отримують розгалужені полімери з наперед визначеною кількістю “гілок”.

Полімерні системи, отримані радикальною полімеризацією, здебільшого характеризуються широким молекулярно-масовим розподілом, для них складно контролювати точну кількість щеплень та їх довжину. Проте за цільовими властивостями вони можуть бути не гіршими за розгалужені зразки регулярної будови, а внаслідок низької вартості вихідних матеріалів та простоти технології синтезу бути досить економічно привабливими (недорогими). Розробка методів контрольованої радикальної кополімеризації відкриває перспективи одержання нових функціональних матеріалів керованої внутрішньомолекулярної структури при помірних витратах на їх виробництво.

Одним з основних типів розгалужених макромолекул, що привертають останнім часом увагу дослідників, є прищеплені кополімери. Цей клас макромолекул характеризується наявністю двох структурних елементів – основного ланцюга та приєднаних до нього бокових ланцюгів.

На даний час існують три найбільш поширені методи синтезу прищеплених кополімерів [77, 78]:

1. Прищеплення попередньо синтезованих ланцюгів до основного ланцюга (“grafting onto” метод). Місця розгалуження виникають в результаті хімічної модифікації ланок основного ланцюга або при кополімеризації з мономерами.

Перевагою цього методу є можливість попереднього визначення молекулярної маси основного та бокових ланцюгів, точного визначення кількості прищеплених бокових ланцюгів. Недоліком є неможливість контролю послідовності місць щеплення вздовж основного ланцюга (вона носить випадковий характер). Крім того, великий розмір полімерних ланцюгів практично виключає можливість отримання зіркоподібних структур або структур, які відповідають класичній теоретичній моделі полімерних сферичних щіток.

2. Інший метод – це так званий макромономерний синтез (“grafting through” метод) – включає в себе два етапи: синтез майбутніх бокових ланцюгів (макромономерів) та кополімеризація макромономерів та мономерів, що формують основний ланцюг. Цей метод дозволяє одержати кополімери з великою та досить рівномірною відстанню між щепленнями. Недоліком цього методу є полідисперсність, викликана різною довжиною основного ланцюга.

3. Третій метод передбачає формування активних центрів вздовж основного ланцюга (синтез макроініціатора) та ріст бокових ланцюгів із цих центрів шляхом полімеризації (“grafting from” метод) [79-84]. При цьому способі синтезу можна отримати високу кількість розгалужень (щеплень) та досить рівномірне їх розподілення вздовж основного ланцюга, до якого проводиться щеплення. Недоліком цього методу вважають неможливість прямого визначення розмірів бокових ланцюгів. Проте існують роботи [85], в яких молекулярну масу (MM) бокових ланцюгів визначали після хімічного руйнування основного ланцюга кополімеру.

Ініціювання радикальної щепленої кополімеризації “grafting from” методом проводять шляхом опромінення реакційної суміші, шляхом розкладу попередньо введених в основний ланцюг функціональних груп (пероксидних, епоксидних, діазо- та ін.), шляхом окиснення основного ланцюга з утворенням радикалів тощо [16, 85-90].

Синтез розгалужених полімерів при опроміненні основного ланцюга хоча і є досить поширеним методом [16, 91, 92], але має багато недоліків, зокрема, він може супроводжуватись деструкцією або зшиванням макромолекул. В таких умовах важко контролювати в одержаному кополімері кількість і довжину щеплень, оскільки радикали виникають не в точно визначених місцях, а за законом випадку [16]. Крім того, синтезований продукт містить велику кількість гомополімеру. Наприклад, при щепленні поліакриламід до поліпропілену з використанням різних доз та часу дії γ -випромінювання, було встановлено, що в результаті синтезу отримано продукт, що містить значну кількість гомополімеру, а тому для пригнічення гомополімеризації додавали сіль Мора [93].

Метод введення функціональних груп в основний ланцюг є більш перспективним у порівнянні з методом опромінення для отримання розгалужених полімерів, однак він вимагає введення додаткової стадії приготування основного ланцюга, що є подекуди небажаним ускладненням технології процесу. Наприклад, в роботі [99] для одержання макроініціатора радикальної полімеризації з переносом атому (atom transfer radical polymerization) диацетат целюлози було проацильовано 2-бромізобутирилбромідом та дихлорацетилхлоридом. Потім, використовуючи стирол, метилметакрилат або бутилакрилат, було отримано прищеплені кополімери, що містять функціонально різні прищеплені ланцюги.

Функціоналізація етилцелюлози (ЕЦ) 2-бромізобутирільними замісниками дозволила одержати кополімери з прищепленими полі-трет-бутилакрилатними ланцюгами. В результаті гідролізу трет-бутильних груп отримали прищеплений кополімер ЕЦ з прищепленими ланцюгами поліакрилової кислоти, який здатний до самоорганізації в водному розчині, утворюючи міцели з діаметром 5 та 100 нм (рН=10) при концентрації 1,0 мг/мл [95].

При одержанні наноструктурованих полімерних матеріалів шляхом прищеплення поліамідних або поліметилметакрилатних ланцюгів на

поліолефінову основу було встановлено, що функціоналізація поліолефінового ланцюга малеїновими ангідридними функціональними групами дозволяє досить ефективно провести кополімеризацію, проте кінцевий продукт при цьому завжди містить, крім кополімеру, значну кількість обох гомополімерів [78].

Факт “зшивання” кополімеру було зафіксовано і при щепленій кополімеризації полібутадієну і поліметилметакрилату [96], коли для проведення реакції отримували “активний” поліметилметакрилат шляхом введення в макромолекулу ПММА великої кількості пероксидних груп. Ці групи при розкладі забезпечують утворення радикалів, які ініціюють полімеризацію.

При функціоналізації основного ланцюга подвійними зв'язками, що мають певний порядок розташування, можна отримати розгалужений кополімер з заздалегідь визначеним характером розподілу щеплень. Наприклад, щеплену кополімеризацію стиролу на кополімер етилену і ацетилену проводили при наявності перекису бензоїлу 1-2,5 мас.% та без ініціатора в інертній атмосфері при 50-150°C [97]. Встановлено, що при відсутності ініціатора вихід прищепленого полімеру не перевищує 5% навіть за самих високих температур і при максимальному часі проведення реакції. Передозування ініціатора призводило до утворення гель-фракції. Крім того, недоліком такої реакції є дуже висока полідисперсність продуктів.

При використанні для проведення прищепленої кополімеризації окисно-відновних систем найчастіше як окисники використовуються персульфати калію, амонію, солі металів перемінної валентності, наприклад, солі Fe(III), Co(III), V(V) та Ce(IV) [16, 87, 98-99]. Роль відновника відіграє полімер, наприклад, целюлоза, хітозан, полівініловий спирт та ін., до якого проводять прищеплення [100-102].

Наприклад, при прищепленні метакрилової кислоти (МАК) до карбоксиметилхітозану в водному розчині використовували як ініціатор персульфат амонію [100]. Автори дослідили вплив умов синтезу

(температури, часу та концентрації мономеру та ініціатора) на ефективність щеплення та на вміст МАК-компоненти в кополімері. В присутності персульфату амонію було проведене також прищеплення поліакрилової кислоти (ПАК) до хітозану для підвищення його розчинності [101] та отримання рН-чутливих кополімерів [102]. В результаті полімеризації в усіх випадках автори відмічали утворення побічного продукту - гомополімеру ПМАК або ПАК.

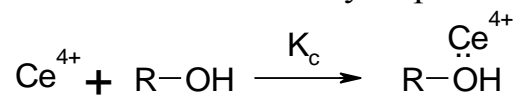
Використання солей металів перемінної валентності для ініціювання прищепленої кополімеризації, на відміну від інших окисників, забезпечує утворення радикалів безпосередньо на ланцюзі макромолекул полімера-основи. Особливістю ініціювання полімеризації солями ванадію (V) є необхідність попереднього введення груп, які легко окислюються через низький окисно-відновний потенціал [103]. Солі кобальту (III) серед сполук металів перемінної валентності мають найвищий окисно-відновний потенціал, однак в процесі кополімеризації може проходити гомополімеризація, наприклад, вінілових мономерів [103] та деструкція основного ланцюга полісахаридів [103-104]. Крім того, реакцію проводять при відносно низьких температурах (біля 5°C). Так, з використанням солей кобальту (III) були синтезовані прищеплені кополімери поліакриламід до гідроксиетилцелюлози [105] та поліакриламід до декстрану та диальдегіддекстрану [106]. Було показано, що кількість бокових прищеплень залежала лише від кількості іонів кобальту (III), а структура прищеплених кополімерів не залежала в цьому випадку від хімічної природи основного ланцюга [106].

На даний час найбільш перспективними для ініціювання прищепленої кополімеризації вважають солі церію (IV), оскільки при їх використанні практично не відбувається гомополімеризації мономеру [107-109]. В роботі [107] показано, що при участі в реакції мономерів, які не окиснюються в умовах кополімеризації (чи окиснюються з великим індукційним періодом), можна провести кополімеризацію без утворення гомополімеру.

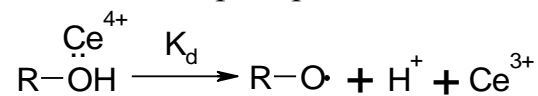
В роботах [99, 103] показано, що найбільша ефективність щеплення досягається при проведенні прищепленої полімеризації в інертній атмосфері. Змінюючи співвідношення основа/ініціатор при кополімеризації можна регулювати довжину і число прищеплених ланцюгів [109]. В роботах [107-109] було показано, що іони церію (IV) беруть участь не лише в ініціюванні, але і в стадії обриву ланцюга. Проте умови синтезу (температура, спосіб введення ініціатора, ін.) у різних авторів відрізняються [107-110]. Це, ймовірно, зумовлене тим, що хоча редокс система Ce(IV)/HNO₃ використовується для синтезу водорозчинних прищеплених кополімерів протягом 50 років, досьгодні немає однієї думки щодо механізму цього процесу.

В роботі [111] при дослідженні механізму прищепленої полімеризації показано, що солі Ce(IV) утворюють комплекси зі спиртовими групами, диспропорціювання яких і є стадією, яка визначає швидкість реакції окиснення-відновлення, а отже і кінетику утворення вільних радикалів на полімерному ланцюзі. Було запропоновано наступний механізм прищепленої полімеризації:

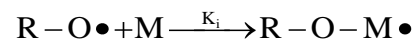
Рівновага комплексоутворення з металом [104]:



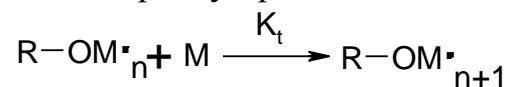
Реакція диспропорціювання:



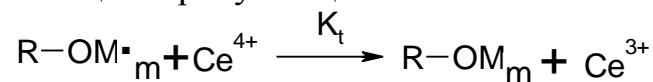
Ініціювання прищепленої полімеризації:



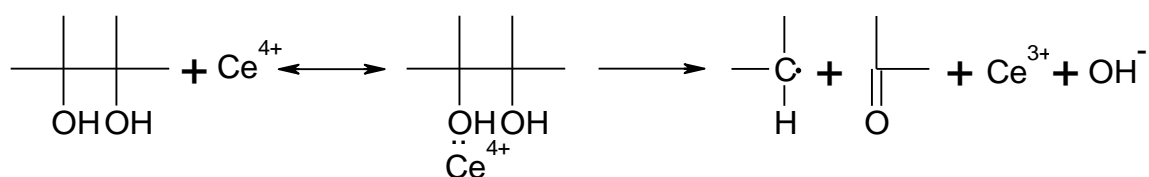
Реакція росту прищепленого ланцюга:



Реакція обриву ланцюга:



Проходження реакції ініціювання за таким механізмом є характерним для ізольованих первинних спиртових груп (наприклад, в низькомолекулярних первинних спиртах та в полівініловому спирті [104, 111]). Автори робіт [112, 113] прийшли до висновку, що у випадку знаходження двох спиртових груп біля сусідніх атомів вуглецю (як в гліколях та полісахаридах), в процесі ініціювання прищепленої полімеризації відбувається розрив ковалентного зв'язку типу >C-C< і утворення вільного радикалу на атомі вуглецю:



Висновки були зроблені за даними аналізу продуктів синтезу методом ІЧ спектроскопії. Однак припущення про перебіг реакції саме за таким механізмом за даними аналізу продуктів реакції лише методом ІЧ спектроскопії викликає сумнів. Крім того, в літературі не наводяться дані щодо хроматографічного аналізу продуктів реакції [1105-113].

Таким чином, встановлення механізму ініціювання, а також оптимізація умов проведення синтезу при радикальній прищепленій полімеризації з використанням солей церію (IV) залишаються актуальними на даний час.

1.3. Функціональні властивості полімерних систем на основі поліакриламідів

Розгалужені полімерні системи завдяки структурним особливостям і керованості внутрішньомолекулярної структури можуть бути новими перспективними функціональними матеріалами нового покоління. Розгалужені кополімери, до складу яких входять водорозчинні компоненти, зокрема поліакриламід або поліакрилова кислота, можуть застосовуватись як

селективні мембрани, сорбенти, здатні до вибіркової іммобілізації іонів металів, поверхнево-активних речовин, як регулятори стійкості дисперсних систем, структуроутворювачі ґрунтів, як матеріали біомедичного призначення: в біотехнологіях для фіксації ферментів, вони можуть використовуватись при створенні макромолекулярних терапевтичних систем пролонгованої дії, як нанореактори для формування наночастинок тощо [10, 114-148].

1.3.1. Флокуляційні властивості поліакриламідів та його похідних

В роботах [10, 114-115] показано, що прищеплені кополімери на основі полісахаридів та поліакриламідів можуть бути ефективними флокулянтами в процесах водоочистки та водопідготовки, оскільки і полісахариди, і поліакриламід є нетоксичними, тобто не становлять загрози для навколишнього середовища та живих організмів.

Для очищення води застосовуються такі методи як екстракція, адсорбція, флокуляція, іонний обмін, електрофорез, біорозклад та мембранна фільтрація [114-117]. Однак часто ці методи неможливо використати в промисловості у зв'язку з технологічними проблемами або їх високою вартістю. Схема промислового очищення води включає в себе три стадії [118]:

- первинну підготовку за допомогою механічних, фізичних або хімічних методів;
- очистку хімічними або біологічними методами;
- видалення та перетворення осаду, що утворився.

В певних випадках можливе поєднання цих стадій, наприклад, першої та другої. Оскільки первинна підготовка в основному приводить до видалення гетерогенних забруднювачів (таких як тверді дисперсні часточки, органічні рідини, що не змішуються з водою, ін.), зрозуміло, що без її проведення ефективність очистки суттєво зменшиться. Часто в первинній

очистці індустріальних вод (а в ряді випадків і у вторинній та третинній) застосовується коагуляція та флокуляція [119, 120], при яких під впливом хімічних реагентів відбувається об'єднання часточок дисперсій в більші за розмірами агрегати [114-120]. Це полегшує процеси седиментації, фільтрування або флотації. Крім того, використання поліелектролітів також дозволяє ще на першому етапі очистки вилучати з води певні іони за рахунок електростатичних та координаційних взаємодій.

При очищенні природної води та промислових скидних і стічних вод як коагулянти використовують сірчаноокислий алюміній або хлорид заліза, які при гідролізі утворюють позитивно заряджені золі гідроксидів. Часточки гідроксидів реагують з негативно зарядженими часточками забруднюючих речовин, відбувається гетерокоагуляція, порушення седиментаційної стійкості і осадження твердої дисперсної фази. При коагуляції утворюється досить щільний осад, проте агрегати можуть бути досить дрібними і процес осадження йде повільно. Для забезпечення формування великих агломератів, прискорення процесів осадження та підвищення ступеня освітлення води до дисперсій додають флокулянти [119].

Флокулянти – це водорозчинні високомолекулярні сполуки, які здатні адсорбуватися або хімічно зв'язуватись з поверхнею дисперсних часточок і утворювати агломерати (флокули), які досить швидко осідають під дією сили тяжіння. Незважаючи на те, що використання природних високомолекулярних сполук (крохмалю, желатини, яєчного білку) для очищення різних рідин (води, вина) має давню історію, практичне використання флокуляції в промислових процесах почалось тільки в 30-х роках минулого століття. Флокулянти використовували для очищення шахтних вод від диспергованого вугілля та глини, для виділення фосфоритних шлаків при одержанні уранових солей, для інтенсифікації очистки промислових стоків. Модернізація технологічних процесів, при яких відбувається розділення твердої та рідкої фаз, зумовила використання нових флокулянтів, які мали вищу флокуляційну активність, зокрема штучні

флокулянти (похідні сполуки крохмалю або целюлози) та синтетичні (поліакриламід) [115, 120].

Існує декілька визнаних механізмів флокуляції для полімерів. Флокуляція за механізмом витискання базується на частковому або повному витісненні макромолекул з простору між часточками дисперсії [119]. Такий процес спостерігається у випадку, коли полімер не взаємодіє з адсорбентом. У випадку, коли в системі існує взаємодія полімер-адсорбент, часточки зв'язуються у флокули через полімерні містки, що виникають внаслідок адсорбції певних ділянок макромолекули одночасно на декількох різних часточках (теорія Ла Мера) [121]. Такі флокули мають велику масу і тому легко седиментують. Згідно цієї теорії, зі збільшенням молекулярної маси з'являється можливість для зв'язування більшого числа часточок дисперсної фази, а отже, ефективність флокулянта має зростати. Ця теорія розроблялась для систем, в яких макромолекули і часточки дисперсної фази є співрозмірними.

Авторами [122] на модельних системах з використанням різних полімерів як флокулянтів показано, що швидкість осадження дисперсної фази збільшується при зростанні радіусу інерції R_g , який визначається як середньоквадратична відстань атомів молекули від її центру мас:

$$R_g^2 = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i},$$

де m_i – маса i -го атома, r_i – модуль вектора від i -го атома до центру мас молекули; сумування проводиться за всіма атомами [123].

У випадку, коли часточки дисперсної фази значно менші за розміром від макромолекули флокулянта, процес флокуляції набуває певних особливостей. У роботах [124, 125] показано, що визначальну роль при взаємодії макромолекул та малих часточок дисперсії відіграють саме властивості макромолекул, а не поверхня дисперсної фази. Зв'язування багатьох часточок з полімерною матрицею здійснюється одночасно, тобто відбувається взаємодія макромолекули з декількома дисперсними часточками. Цей процес можна розглядати, як адсорбцію маленької часточки

на полімерному ланцюзі. Очевидно, що в даному випадку особливе значення має вихідна архітектура полімеру та доступність його функціональних груп. Найбільш перспективними в даному аспекті є розгалужені полімери, оскільки локальна концентрація функціональних груп в них є значно вищою, ніж у лінійного полімеру. Крім того, конформація полімерних ланцюгів може бути керованою в залежності від вихідної архітектури макромолекул.

Для очищення води на даний час використовують три типи флокулянтів [124, 125]: неорганічні полімери, природні полімери та синтетичні високомолекулярні речовини. Серед неорганічних флокулянтів найбільшого поширення набула активна кремнієва кислота (АКК) [124]. Серед природних полімерів широко використовуються гуарова смола, крохмаль та його похідні, похідні целюлози, хітозан тощо [125, 126]. Серед синтетичних полімерів найбільш широко використовуються поліакриламід, поліакрилова кислота, поліетиленоксид, поліетиленімін, ін. [124-127]. Синтетичні флокулянти мають перевагу при використанні в технологічних процесах, завдяки можливості регулювання їх будови, природи і кількості функціональних груп на полімерному ланцюзі. Проте необхідно зазначити, що на даний час використання поліетиленоксиду та поліетиленіміну зменшується у зв'язку з їх помітно вищою токсичністю у порівнянні з поліакриламідом та поліакриловою кислотою та здатністю накопичуватись в живих організмах.

В роботі [128] досліджено флокулянти на основі поліакриламідів та його похідних і показано, що в інтервалі концентрацій $C=10^{-2}$ - 10^{-5} % мас. існує певний мінімум оптичної густини супернатанту – рідини над осадом, а при зменшенні чи збільшенні концентрації флокулянту відбувається погіршення цього показника. Крім того показано, що для ефективної флокуляції розмір макромолекули має становити більше за 100 нм, що відповідає характеристичній в'язкості $[\eta]$ більшій 5 дл/г. Також показано, що на процес флокуляції впливає не тільки молекулярна маса полімеру, але й молекулярно-масовий розподіл. В сумішах низько- та високомолекулярних

полімерів за процес флокуляції відповідає високомолекулярна фракція. В роботі [128] показано, що ефективна флокуляція відбувається при певному співвідношенні між розмірами часточок дисперсії та макромолекул.

Дослідження зв'язку між оптимальною концентрацією полімеру, його характеристичною в'язкістю та вмістом дисперсної фази проведено авторами роботи [129]. Як флокулянти було використано ряд похідних поліакриламідів, а для моделювання водної мінеральної дисперсної системи було обрано суспензію каоліну. Показано, що оптимальну концентрацію флокулянту для флокуляції дисперсії з певним вмістом дисперсної фази можна розрахувати за наступним рівнянням:

$$C_{opt} = 5763,9 \cdot \sqrt{(C^* \cdot C_{каоліну})} - 4,2,$$

де C_{opt} – оптимальна концентрація флокулянту, C^* - величина, обернена до характеристичної в'язкості полімеру, $C_{каоліну}$ – вміст каоліну.

При дослідженні адсорбції аніонного поліакриламідів поверхнею каоліну та кінетики процесу флокуляції було встановлено, що утворення стабільних флокул аніонним ПАА відбувається протягом однієї доби при використанні 0,15 та 0,05 мг полімеру на 1 м² площі каоліну при рН 4,5 та 8,5, відповідно [130]. Причому, як показано в [131], навіть значна зміна молекулярної маси полімеру не приводить до зміни розміру флокул осаду як в початковий момент, так і протягом часу.

Лінійні поліакриламідні флокулянти на даний час широко використовуються в процесах водоочистки, проте останнім часом з'ясовано, що прищеплені кополімери поліакриламідів до декстрану, сульфодекстрану, гуарової смоли, карбоксиметилцелюлози, крохмалю, які мають складну структуру, можуть бути більш ефективними [125, 126]. Авторами [132] показано, що розгалужені поліакриламідні флокулянти є помітно ефективнішими у порівнянні з їх лінійними аналогами.

Також цікавим є дослідження флокуляційної активності аніонних похідних гомо- та кополімерів. У випадку використання аніонних

флокулянтів можливий перебіг процесу як за механізмами витіснення, так і за механізмом місткоутворення через водневі зв'язки.

Дослідження флокуляційної активності аніонного похідного прищепленого кополімеру альгінат натрію-поліакриламід в системі гідроксид заліза (III) – полімер показало, що збільшення ступеня перетворення амідних груп поліакриламиду в карбоксилатні суттєво збільшує швидкість ефективного осадження гідроксиду заліза в нейтральному середовищі [133]. При ступеню гідролізу 75% одержаний флокулянт є помітно ефективнішим за промислові продукти, що використовуються на наш час.

Разом з тим, поки що відсутнє уявлення про механізм флокуляції з використанням полімерів розгалуженої структури. Більш того, до цих пір не розроблені однозначні теоретичні уявлення, які б задовільно описували даний фізико-хімічний процес, а експериментальних досліджень флокуляції мінеральних дисперсій в присутності полімерних флокулянтів нелінійної будови недостатньо.

1.3.2. Взаємодія полімерів на основі поліакриламиду з іонами металів

Використання полімерів в сучасних технологіях концентрування і виділення іонів металів з розчинів, а також в інших сферах, де іони перехідних металів застосовуються у поєднанні з високомолекулярними сполуками багато в чому визначається здатністю таких іонів утворювати стабільні зв'язки з макромолекулами полімерів [134]. Такі зв'язки виникають за рахунок утворення системи електровалентних та координаційних зв'язків між іонами металу та певними групами полімеру, утворюючи нову систему – макромолекулярний металокомплекс.

Ефективність утворення таких комплексів, їх стабільність залежать від кількості електровалентних та координаційних зв'язків, і, відповідно, від

заряду, координаційного числа іону, кількості, типу та взаємного розташування заряджених угруповань в макромолекулі.

Авторами [135] розглянуті процеси взаємодії полімерів з іонами срібла, нікелю (II) та міді (II) в розведених розчинах. Показано, що при збільшенні концентрації металу, тобто при унеможливленні утворення всіх координаційних сфер як макрохелатних, константа стабільності знижується до $\sim 10^7$. Проте ця величина є помітно більшою за класичні константи стійкості комплексів цих металів з карбоксильними групами.

В роботі [136] досліджували стабільність комплексів деяких перехідних металів з водорозчинними комплексоутворюючими полімерами при більш високих, у порівнянні з попередньою роботою, концентраціях. Показано, що логарифми констант стабільності комплексів поліакрилової кислоти з міддю (II) та свинцем (II) при рН 7 становлять близько 16, що робить їх селективними сполуками для визначення зазначених металів за допомогою інверсійної вольтамперометрії та видаленню за допомогою методу мембранної фільтрації.

Авторами [137] проведена обробка літературних даних та ряд досліджень щодо комплексоутворення в розчині поліакриламід, поліакрилової кислоти та їх кополімерів з іонами Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} при рН 5 та 7 з подальшим визначенням показників зв'язування методом ультрафільтрації. Показано, що завдяки можливій координації катіонів металів через вільні електронні пари кисню (для ПАК) та кисню і азоту (для ПАА) з утворенням додаткових місткових хелатних зв'язків, утворюються стабільні комплекси з повністю насиченою внутрішньою координаційною сферою. При цьому для кополімерів та ПАА утримання зазначених металів на мембрані становить 70-85%. Для поліакрилової кислоти при зміні рН від 5 до 7 відбувається незначне погіршення утримування з $\sim 85\%$ до $\sim 80\%$.

В роботі [138] описані результати досліджень продуктів реакції комплексоутворення між натрієвою сіллю поліакрилової кислоти та іонами

Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} . Встановлено, що найкращим середовищем для проходження реакції з нікелем є майже нейтральне середовище (рН 6), для інших чотирьох іонів – середовище з рН 5,5. Результати ІЧ спектроскопічних досліджень показують утворення іонно-ковалентних зв'язків $\text{R-O}^-\text{Me}^{\text{n}+}$, а також утворення координаційних зв'язків за допомогою електронів неподіленої пари кисню. Для комплексів з кобальтом, нікелем та залізом методом УФ спектроскопії встановлено октаедричне оточення центрального атому, для цинку – тетраедричне, а для міді – октаедричне оточення з проявом ефекту Яна-Теллера.

Комплексоутворення іонів свинцю, кадмію та нікелю з прищепленими кополімерами натрію альгінат-поліакриламід детально розглядається авторами [139]. Показано, що утворення сполуки відбувається за рахунок карбоксильної групи альгінату, а подальша стабілізація – за рахунок неподілених електронних пар амідної групи акриламіду. При цьому одержані комплекси мають високі константи стійкості: $2,6 \cdot 10^{10}$ для Pb^{2+} ; $7,4 \cdot 10^{10}$ для Cd^{2+} ; та $1,94 \cdot 10^{11}$ для Ni^{2+} . Остання перевищує константу стабільності для комплексів з карбоксильними групами поліакриламіду, описану в [135], на три порядки.

Таким чином, на даний час в літературі описано значну кількість комплексів полімерів з металами, однак системи *розгалужений полімер/іони металів* практично не досліджені.

Розгалужені кополімери Д-ПАА як в неіонногенній, так і в іонногенній формі можуть знайти застосування в процесах водоочистки, в тому числі природних та технічних вод, що містять розчинені мінеральні солі. Доцільність використання аніонних похідних кополімерів Д-ПАА була перевірена при очищенні води, зокрема від іонів важких металів (Додаток А).

1.3.3. Одержання наноструктурованих каталітичних систем в присутності водорозчинних полімерів

Водорозчинні полімери в нанотехнологіях використовуються як:

- стабілізатори дисперсії наночастинок;
- полімерні підкладки для синтезу високопористих матеріалів;
- матриці для синтезу нанокомпозитів.

Стабілізація дисперсних систем високомолекулярними сполуками обумовлена можливістю формування за рахунок адсорбції поверхневих шарів та забезпечення виникнення стеричної складової розклинюючого тиску між часточками дисперсної фази.

Численні дослідження показали, що довгі та гнучкі молекули полімерів адсорбуються на поверхні твердого тіла своїми окремими ланками [140]. При цьому більша частина кінців ланцюгів та петель, добре сольватованих молекулами дисперсійного середовища, може брати участь в броунівському русі, що зумовлює стабілізацію системи. Вважається, що найкращими стеричними стабілізаторами є амфіпатичні блок- та прищеплені кополімери, один із компонентів яких має спорідненість до поверхні, інший – до дисперсійного середовища [141].

Вважається, що іонні полімери є кращими стабілізаторами дисперсій, оскільки додатково до стеричного чинника стабілізації в системі діє електростатичне відштовхування між однаково зарядженими адсорбційними шарами. Проте в цьому випадку суттєвим є вплив рН та іонної сили розчину.

Класичним методом синтезу високопористих коміркових матеріалів є осадження металів з їх солей на пористу полімерну основу з її подальшим випалюванням [142]. Одержані оксиди зазвичай в подальшому відновлюються до металу з тонким оксидним шаром на поверхні. Таким методом одержують, наприклад, високоефективні

каталізатори озонування для очистки води від органічних забруднювачів [143].

На даний час відома значна кількість нанокмпозитних матеріалів, більшість з яких мають високі механічні показники, каталітичні властивості, ін. Найбільш широко розповсюдженим шляхом одержання таких матеріалів є взаємодія в розчині сполук металів та полімеру в співрозмірних кількостях [144]. При цьому на властивості таких матеріалів впливає значна кількість факторів: хімічний склад полімеру, архітектура його макромолекул, тип металу, швидкість окислення/відновлення/розкладу продукту взаємодії сполуки металу з полімером тощо [145, 146].

В роботах [144-146] показано, що використання поліелектролітів дозволяє одержувати нанокмпозити металів з вузьким розподілом за розміром часточок. Так, в ядрах міцел полімерів при використанні активного відновлюючого агенту після взаємодії з сіллю металу утворюється структура морфології “малина” (декілька невеликих частинок металу в матриці). Використання ж слабшого відновника приводить до утворення структури “вишня” (одна частинка металу з розмірами, співрозмірними з розміром матриці).

Використання як нанореакторів полімерів з карбоксильними групами для одержання наночасточок срібла, міді, нікелю, оксиду цинку тощо, детально описано в [144, 145]. Показано, що на стадії взаємодії полімеру з сіллю металу утворюються міцні хелатні комплекси, які розташовуються таким чином, що сприяють в процесі відновлення чи окислення утворенню часточок заданих розмірів (1-40 нм).

Авторами [147] описано одержання за допомогою суміші катіонного та аніонного поліелектролітів монодисперсних часточок золота. Показано, що при взаємодії розчинів солей золота (III) з сумішшю поліелектролітів протягом 30-60 с за умов мікрохвильового опромінення з

подальшим відновленням боргідридом натрію утворюється монодисперсна фракція часточок золота з розмірами 22 ± 2 нм. Синтезовані зразки є стабільними протягом 6 місяців.

В роботі [148] досліджено каталітичну активність комплексів паладію, нанесених за допомогою поліелектролітів на амфотерний оксид цинку. Показано, що використання полімерної матриці приводить до значного (майже в три рази) збільшення швидкості модельної реакції у порівнянні з каталізаторами, одержаними без використання полімеру. Комплекси металів з водорозчинними лінійними полімерами у багатьох випадках поєднують переваги як гомогенних, так і гетерогенних каталізаторів. Однак вони мають і ряд недоліків, в першу чергу це стеричні ускладнення підходу реагенту до активних центрів каталізатору, пов'язані з тим, що значна частина активних центрів зосереджена в середині матриці [148]. Використання розгалужених полімерних матриць може бути наступним кроком до вдосконалення технології одержання високоактивних каталітичних систем.

Таким чином, аналіз літературних даних дозволяє розглядати розгалужені полімери як перспективні матеріали для фундаментальних та прикладних досліджень. Водорозчинні розгалужені кополімери на основі природних і синтетичних полімерних компонентів, зокрема декстран-поліакриламід, привертають увагу завдяки їх здатності до часткового біологічного розкладу, вони є досить низькозатратними при синтезі та хімічному модифікуванні. Проте на даний час особливості синтезу таких кополімерів для отримання розгалужених систем певної структури досліджено недостатньо. При цьому практично не вивчено вплив вихідної архітектури макромолекул Д-ПАА на їх поведінку в розчині. Навіть для найпростіших розгалужених полімерних систем, якими є зіркоподібні полімери, не досліджено вплив кількості щеплень, відстані між ними та ін. на внутрішньомолекулярну структуру макромолекул в розчині, що

могло б підтвердити або спростувати теоретичні моделі, запропоновані останнім часом. Кополімери Д-ПАА та поліелектроліти, одержані при їх модифікуванні, завдяки керованості внутрішньомолекулярної структури, можуть знайти застосування в різноманітних технологічних процесах, зокрема в нанотехнологіях.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Об'єкти дослідження

2.1.1. Синтез розгалужених кополімерів Д-ПАА n

Синтез розгалужених кополімерів Д-ПАА n проводили методом радикальної кополімеризації, прищеплюючи ПАА ланцюги до декстранової основи різної молекулярної маси. Як ініціатор реакції використовували сіль Се(IV) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$. Для отримання зразків кополімерів з різною кількістю прищеплених ПАА-ланцюгів змінювали лише мольне співвідношення іонів церію та декстрану n , а кількість мономеру АА залишалась постійною для всіх синтезів (Табл. 2.1). Синтези проводили в однакових умовах при $T=293$ К в атмосфері аргону.

Таблиця 2.1

Співвідношення компонентів у реакційній суміші

| Зразок | Декстран | Акриламід | Ініціатор | n |
|---------------|-----------|-----------|-----------|-----|
| Д20(70)-ПАА5 | 0,2 ммоль | 0,2 моль | 1 ммоль | 5 |
| Д20(70)-ПАА10 | | | 2 ммоль | 10 |
| Д20(70)-ПАА15 | | | 3 ммоль | 15 |
| Д20(70)-ПАА20 | | | 4 ммоль | 20 |

Для синтезу використовували наступні реагенти:

- декстриани виробництва Serva (Швеція) з різною молекулярною масою $M_w = 2 \cdot 10^4$ та $M_w = 7 \cdot 10^4$ (далі Д20 та Д70, відповідно) без додаткового очищення;
- $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ виробництва Sigma-Aldrich (ступінь чистоти 99,99 %);
- акриламід виробництва Reanal (Угорщина) двічі перекристалізований з хлороформу.

Мольне співвідношення іонів церію та декстрану визначає теоретичну кількість щеплень n на одну молекулу декстрану ($n = \frac{[Ce(IV)]}{[Dextran]}$). В роботі застосовували наступне маркування зразків розгалужених кополімерів:

- серія I (прищеплення ПАА на Декстран з $M_w=20\ 000$): зразки Д20-ПАА n ;

- серія II (прищеплення ПАА на Декстран з $M_w=70\ 000$): зразки Д70-ПАА n , де n - теоретична кількість прищеплених ПАА ланцюгів.

Для порівняльних досліджень використовували синтезовані в ідентичних умовах лінійні ПАА.

Методика синтезу кополімерів Д-ПАА n :

В 250 мл дистильованої води розчиняли 0,02 ммоль декстрану, протягом 20 хв. пропускали аргон для витіснення кисню, потім вводили 0,1; 0,2; 0,3 або 0,4 ммоль $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ для варіювання кількості прищеплених ланцюгів ($n = 5; 10; 15$ та 20) (див. Табл.2.1). Через 20 хв. після введення ініціатора до розчину додавали 0,2 моль акриламід. Одержаний продукт реакції висаджували в ацетон, після чого знову розчиняли у воді та переосаджували ацетоном. Очищений кополімер розчиняли у воді та ліофільно висушували.

Для дослідження впливу часу ініціювання на перебіг реакції кополімеризації були синтезовані зразки кополімерів обох серій при часі ініціювання 2 хв.

2.1.2. Одержання аніонних похідних розгалужених кополімерів Д-ПАА n та встановлення ступеня гідролізу зразків

Аніонні похідні синтезованих кополімерів Д-ПАА n двох серій (з 5 та 20 прищепленими ланцюгами) отримували шляхом лужного гідролізу.

Методика синтезу аніонних похідних кополімерів Д-ПААп:

До 1л розчину розгалуженого неіоногенного кополімеру ($C = 1$ г/дл) додавали 50 мл розчину гідроксиду натрію ($C = 5$ моль/л). Реакцію гідролізу проводили при інтенсивному перемішуванні та $T=323\pm 2$ К. Від реакційної суміші відбирали проби через 7,5; 15; 30 та 60 хв. після початку реакції. Відібрані проби охолоджували до кімнатної температури та висаджували полімер ацетоном. Гідроліз лінійного поліакриламідру проводили в аналогічних умовах з відбором проб через ті ж самі проміжки часу. Висаджені полімери розчиняли у воді та ліофільно висушували.

Для визначення кількості іоногенних груп в модифікованих полімерах використовували метод потенціометричного титрування [149]. Вимірювання проводили на рН-метрі (рН-340, Росія) з використанням скляного та хлорсрібного електродів при температурі $T=298,0 \pm 0,1$ К. Значення е.р.с. переводили в одиниці рН аналітичним способом за коефіцієнтами калібровочної прямої, яку було отримано при $T=298,0 \pm 0,1$ К за стандартними буферними розчинами і обраховано за методом МНК. Точність визначення рН складала 0,01 одиниці. Попередніми дослідями було визначено, що при додаванні кожної порції титранту рівноважне значення рН встановлювалось протягом 2 хв., тому кожну наступну порцію титранту вводили через такий проміжок часу.

Розчин полімеру ($V=20$ мл) термостатували протягом 15 хв., потім титрували розчином соляної кислоти ($C = 0,2$ моль/л) до рН = 2. Далі (через 1 год.) проводили обернене титрування розчином гідроксиду натрію ($C = 0,2$ моль/л) до рН 12. В аналогічних умовах проводили “холостий дослід” - титрування дистильованої води.

Аніонні похідні розгалужених кополімерів Д-ПААп та лінійного поліакриламідру відносяться до слабких поліелектролітів, які, як і інші подібні полімерні сполуки, не мають на кривих титрування характерних стрибків потенціалу, що відповідають закінченню титрування того чи іншого типу іоногенних груп. Тому для визначення кількості іоногенних груп в

прищеплених ланцюгах використовували метод розрахунку кривих поглинання протонів і гідроксил-іонів [149]. Величини поглинання протонів та гідроксил-іонів (σ_{H^+} та σ_{OH^-} , відповідно) розраховували за даними титрування розчину полімеру та “холостого розчину” за формулами:

$$\sigma_{\text{H}^+} = \frac{C_0}{g} (1 - 10^{\text{pH}_0 - \text{pH}})$$

$$\sigma_{\text{OH}^-} = \frac{C_0}{g} (1 - 10^{\text{pH} - \text{pH}_0})$$

де C_0 - концентрація розчину з урахуванням його розведення при титруванні (моль·л⁻³); g - концентрація полімеру (г·л⁻³); pH - значення від'ємного логарифму концентрації H^+ та OH^- іонів у розчині полімеру при певних значеннях C_0 ; pH_0 - аналогічні значення в “холостому розчині”.

За розрахованими значеннями величин поглинання протонів та гідроксил-іонів будували залежності $\sigma = f(\text{pH})$ для вихідних та гідролізованих зразків і знаходили граничні значення $\sigma_{\text{гр.}}$, які відповідають загальній кількості відповідних іоногенних груп.

Використовуючи значення $\sigma_{\text{гр.}}$, а також кількість мономерних ланок акриламідів в синтезованих зразках, розраховували ступінь полімераналогічного перетворення за формулою

$$A = \frac{\sigma_{\text{аđ}}}{n_{\text{AA}}} \cdot 100\%$$

де $\sigma_{\text{гр.}}$ - граничне значення поглинання іонів OH^- при лужному титруванні; n_{AA} - кількість (концентрація) акриламідних ланок відповідного полімеру (моль/г).

Перерахунок кількості груп, що прогідролізували, з урахуванням зміни молекулярної маси елементарної ланки під час реакції ($M_{\text{CH}_2\text{CHC}(\text{O})\text{NH}_2} = 71$ г/моль, а $M_{\text{CH}_2\text{CHCOONa}} = 94$ г/моль) проводили методом поступових наближень до досягнення максимальної похибки в 0,1 відн. % [150].

На рис. 2.1, як приклад, наведено залежність величини поглинання іонів H^+ та OH^- (σ) від рН середовища кислотному та лужному титруванні.

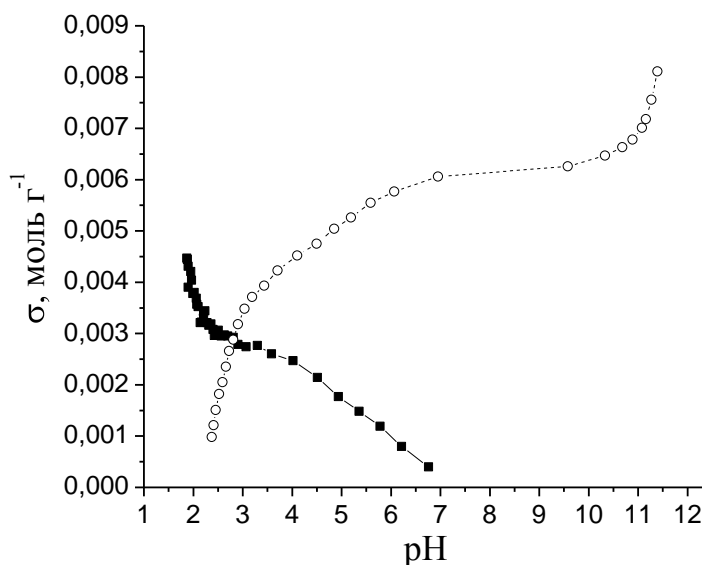


Рис. 2.1. Залежність величини поглинання іонів H^+ та OH^- від рН середовища при титруванні кополімеру Д20-ПАА5, гідролізованого протягом 60 хв., розчинами HCl (■) та $NaOH$ (○).

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Визначення молекулярних параметрів кополімерів Д-ПААл методом гель-проникної хроматографії в поєднанні з пружним світлорозсіюванням та рефрактометрією

З метою ідентифікації синтезованих полімерів та визначення їх молекулярних характеристик, а саме полідисперсності зразків, середньомасової (M_w) та середньочислової (M_n) молекулярної маси, радіуса інерції (R_g) макромолекулярного клубка та другого віріального коефіцієнта (A_2), використовували хроматографічний аналіз (SEC) в поєднанні з методом світлорозсіювання та рефрактометрії. SEC аналіз було проведено з використанням мультidetекторного приладу, що складається з насоса *LC-10AD SHIMADZU* (швидкість потоку 0,5 мл/хв.), автоматичного інжектора

WISP 717+ від WATERS, 3 колонок 30 cm-Shodex OH-pak (803HQ, 804HQ, 806HQ), мультикутового детектора розсіювання світла (LS) Down HELEOS від WYATT TECHNOLOGY та диференційного рефрактометра R410 від WATERS (Rf). Як елюент використовували 0,1 М розчин NaNO_3 . Концентрація розчинів полімерів для SEC аналізу становила 3 г/л.

При гель-проникній хроматографії сорбційна активність компонентів і пов'язаний з нею міжфазний обмін визначаються виключно дифузійною рухливістю макромолекул і співвідношенням їх розмірів з розмірами пор [151]. Це дозволяє знаходити цим методом розміри макромолекул, їх молекулярні маси та визначати деякі структурні особливості, наприклад, ступінь розгалуженості полімерів, залежність розмірів макромолекул полімерів від їх складу, кількість ізомерів тощо.

Для визначення середньомасової молекулярної маси M_w та радіусу інерції макроклубка R_g елюат досліджували методом світлорозсіювання та аналізували за методом Зімма [152] згідно рівняння:

$$\frac{KC}{R_g} = \frac{1}{M_w} \left[1 + \frac{q^2}{3} \right] + 2A_2C,$$

де C – концентрація розчину, R_g – радіус інерції, M_w – молекулярна маса, A_2 – другий віріальний коефіцієнт, $q^2 = \sin^2 \frac{\theta}{2}$, K – константа, яка розраховується за формулою:

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{\partial n}{\partial C} \right)^2$$

де λ - довжина хвилі падаючого світла, $\partial n / \partial C$.- інкремент показника заломлення розчину.

Як відомо, для кополімерів, що містять компоненти А і В (з вмістом x компоненту А у зразку) можна визначити інкремент показника заломлення за формулою:

$$\partial n/\partial C_{AB} = x \cdot \partial n/\partial C_A + (1-x) \cdot \partial n/\partial C_B$$

де $\partial n/\partial C_{AB}$, $\partial n/\partial C_A$, $\partial n/\partial C_B$ – інкременти показника заломлення кополімеру АВ та гомополімерів А і В, відповідно.

Оскільки вміст декстранової компоненти в кополімерах не перевищує 5%, а значення інкременту $\partial n/\partial C$ для поліакриламідів та декстрану є близькими (0,1420 та 0,1470 мл/г, відповідно) [153], допустимим є використання для розрахунків значення інкременту показника заломлення світла поліакриламідів.

Дослідження проводили в області кутів розсіювання від 30 до 150°. Як еталон використовували бензол. Типову діаграму Зімма наведено на рис. 2.2.

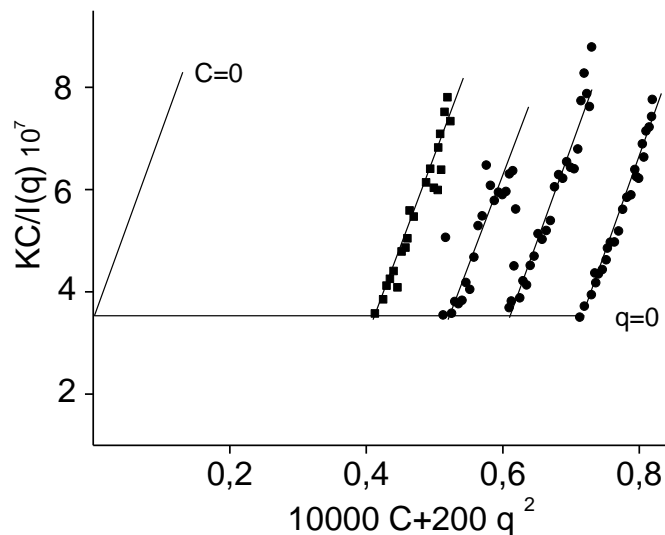


Рис. 2.2. Діаграма Зімма для зразка Д20-ПАА5

Для визначення середньочислової молекулярної маси M_n полімерних зразків використовували рефрактометричний детектор, за допомогою якого визначали різницю показників заломлення світла елюата, що виходить з колонки, та чистого розчинника (Δn). При хроматографії полімерів високої молекулярної маси чутливість рефрактометричного детектору не залежить від молекулярної маси полімеру, однак інкремент показника заломлення $\partial n/\partial C$ зв'язаний з молекулярною масою залежністю, що пропорційна $1/P$ (де P – ступінь полімеризації).

Полідисперсність зразків визначали як відношення M_w/M_n [151].

2.2.2. Підтвердження структури кополімерів методом ^1H -ЯМР спектроскопії

Спектри ЯМР на ядрах ^1H для вихідних декстранів, лінійного ПАА та синтезованих кополімерів записували на приладі Bruker Avance 400 у розчині D_2O при $T=323,0 \pm 0,1$ К та концентрації розчинів 0,2-0,5 мас. % для полімерів та 5 % мас. для декстранів. Кількість накопичувань для декстранів та лінійного ПАА становила 128, для кополімерів Д-ПАА від 2560 до 6144.

Інтерпретацію спектрів проводили загальноприйнятим методом порівняння одержаних спектрів зі спектрами споріднених сполук [154, 155].

2.2.3. Визначення гідродинамічних параметрів макромолекул методом капілярної віскозиметрії

Характеристичну в'язкість розчинів полімерів визначали методом капілярної віскозиметрії при $298,0 \pm 0,1$ К, використовуючи віскозиметри Оствальда (ВПЖ-2) з діаметром капілярів 0,56 мм та 0,73 мм (час витікання розчинника - води $\tau_0=83,0$ с та $\tau_0=27,8$ с, відповідно). Точність вимірювання часу становила $\pm 0,1$ с. Розчини термостатували 10 хв. Усереднення часу витікання розчину з капіляру проводили за результатами 3-5 паралельних вимірів. Дані аналізували за рівнянням Хаггінса [156]:

$$\eta_{\text{пит}} / C = [\eta] + k_H [\eta]^2 C$$

де $\eta_{\text{пит}}$ – питома в'язкість, $[\eta]$ – характеристична в'язкість, k_H – константа Хаггінса. Для визначення характеристичної в'язкості $[\eta]$ було проведено екстраполяцію концентраційних залежностей приведеної в'язкості на нульову концентрацію.

За даними віскозиметричних досліджень розраховували концентрацію кросоверу C^* , при якій макромолекулярні клубки починають перекриватися [156]:

$$C^* = \frac{1}{[\eta]}$$

2.2.4. Дослідження системи декстран-церій спектроскопією в УФ та видимій області

Кінетику перетворення Ce(IV) в Ce(III) при окисненні декстрану церій амоній нітратом у водному розчині проводили в УФ та видимій області ($190\text{-}600\text{ см}^{-1}$) на приладі Varian Cary 50 Scan UV-Visible Spectrophotometer (крок зйомки 1 нм , час – $0,1\text{ с}$). Корекція базової лінії проводилась по воді, інтервал між циклами зйомки – 1 хв. , кількість циклів – 120). Вихідна концентрація розчину декстрану становила $0,13\text{ ммоль/л}$, а солі Ce(IV) – $5,28\text{ ммоль/л}$.

Для побудови кінетичної кривої використовували значення поглинання досліджуваного розчину при $\lambda=299\text{ нм}$. Розрахунки порядку реакції проводили методом Вант-Гоффа.

2.2.5. Дослідження флокуляційної активності синтезованих кополімерів Д-ПАА

Дослідження флокуляційної активності полімерів проводили на полідисперсній суспензії каоліну (КОМ, Surmin-Kaolin, Польща) з високим вмістом високодисперсної фракції (вміст часточок розміром $r < 2\text{ мкм}$ – 60% , менше $r < 15\text{ мкм}$ – 99%) (характеристики каоліну наведені в табл.2.2).

Табл.2.2.

Хімічний склад каоліну КОМ

| Компонент | Вміст, %, не більше |
|--|---------------------|
| SiO ₂ | 51,5 |
| Al ₂ O ₃ | 34,5 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,53 |
| TiO ₂ | 0,54 |
| CaO | 0,08 |
| MgO | 0,12 |
| Na ₂ O | 0,01 |
| K ₂ O | 0,63 |
| Fe ₂ O ₃ у вигляді квасців | 0,13 |
| CuO у вигляді квасців | 0,0003 |
| MnO у вигляді квасців | 0,004 |
| Втрата маси при прожарюванні | 11,9 |

pH водної дисперсії каоліну - 6,6.

Флокуляція суспензій з низьким вмістом дисперсної фази

Для моделювання процесів очистки води з низьким вмістом глинистих мінералів проводили дослідження флокуляційної активності розгалужених кополімерів та лінійного поліакриламід у розведених водних дисперсіях каоліну КОМ (C = 4г/л). В роботі використовували розчини полімерів з концентрацією 100 мг/л.

Суспензію для седиментаційних досліджень готували інтенсивним перемішуванням 2 г каоліну та 300 мл дистильованої води протягом 10 хв. при температурі 295 К. Після змішування суспензію вносили в циліндри, доливали певний об'єм (0, 0.5, 2.5, 5, 10, 20 або 35 мл) розчину полімеру та доводили водою до 500 мл. Циліндри 10 разів перевертали на 180°. Для мікроскопічних досліджень відразу відбирали проби, які через 20 хв. фотографували за допомогою мікроскопу Nikon Eclipse E400POL.

Для нефелометричних досліджень проби відбирали через 0; 5; 10 та 120 хв. після введення полімеру. Дослідження проводили на спектрофотометрі Spocol 11 при $\lambda = 555$ нм .

Флокуляція суспензій з високим вмістом дисперсної фази

Для моделювання процесів очистки технічної води з високим вмістом глинистих мінералів проводили дослідження флокуляційної активності розгалужених кополімерів та лінійного поліакриламід, використовуючи модельну суспензію каоліну КОМ з концентрацією 30 г/л. Дослідження проводили за методикою [157].

В циліндр об'ємом 50 мл (ціна поділки шкали циліндра 2,5 мм) вносили наважку каоліну (1,5 г), заливали розчином полімеру (50 мл) певної концентрації, ретельно струшували 12 разів протягом 15 с та вимірювали висоту освітленого стовпа рідини (H) в залежності від часу (τ). Через 20 хв. після початку процесу відбирали пробу супернатанту та досліджували його оптичну густину на приладі СФ-46 (ЛОМО, Росія) ($\lambda=540$ нм, кювета $l=10$ мм). Дослідження проводили при температурі 295 К. Для підвищення точності подальших розрахунків проводили 2-3 паралельних експерименти.

Флокуляційну здатність полімерів оцінювали за наступними параметрами: швидкістю осадження дисперсії (V) (Рис. 2.3), об'ємом осаду, що утворився через 1 хв. після початку флокуляції (V_{oc}), та оптичною густиною (D) супернатанту – рідини над осадом через 20 хв. після початку осадження суспензії. Об'єм осаду оцінювали за величиною його висоти в циліндрі (h). Значення індукційного періоду t_0 , тобто час між додаванням розчину флокулянту до дисперсії і початком процесу осадження, визначали як відрізок по осі ординат, який відсікає проведена пряма.

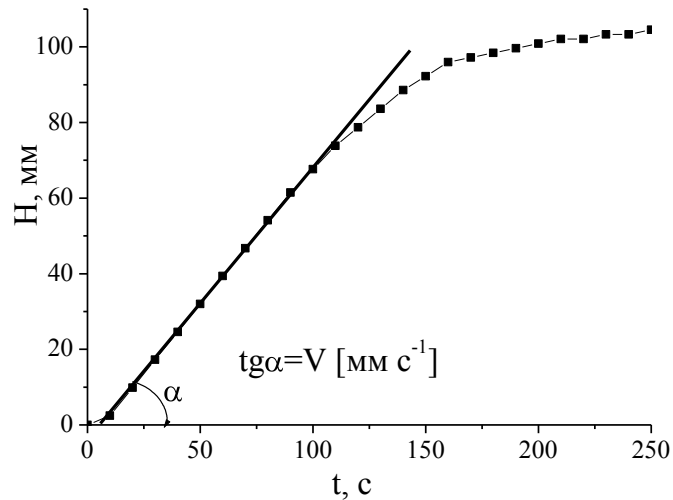


Рис. 2.3. Типова залежність висоти освітленого стовпа рідини над осадам від часу проходження флокуляції

Флокуляція Cu^{2+} -вмісної суспензії каоліну синтезованими кополімерами

Для дослідження ефективності вилучення іонів металів з води в процесі флокуляції суспензії каоліну проводили визначення вмісту іонів Cu^{2+} в супернатанті після осадження дисперсії.

До наважки каоліну приливали 5 мл водного розчину CuSO_4 з концентрацією 0,850 г/л та 45 мл розчину полімеру певної концентрації. Модельні експерименти по флокуляції Cu^{2+} -вмісних суспензій каоліну проводили аналогічно вищеописаним. Через 20 хв. після початку взаємодії відбирали 1 мл супернатанту, розводили дистильованою водою до 10 мл та досліджували методом атомно-абсорбційного аналізу на спектрофотометрі "AAS-1N" Carl Zeiss Jena (Німеччина), оснащеному ацетиленовим пальником. Джерело випромінювання – лампа з порожнистим катодом. Умови атомно-абсорбційного визначення міді: довжина хвилі 324,7 нм; спектральна щілина 0,2 нм; струм лампи 8,0 мА; швидкість потоку ацетилену 0,5 л/хв; швидкість потоку повітря – 4,0 л/хв.

2.2.6. ІЧ спектроскопічні дослідження взаємодії іонів Cu^{2+} з полімерами

Відомо, що іони Cu^{2+} при взаємодії з амідними групами поліакриламідну утворюють комплексні сполуки [158-160]. Дослідження взаємодії синтезованих зразків кополімерів Д-ПАА проводили методом ІЧ спектроскопії.

До розчину кополімеру ($C=10^{-3}$ г/мл) додавали розчин CuSO_4 з розрахунку 1 моль іонів Cu^{2+} на 8 молів мономерних ланок акриламідних ланцюгів синтезованих зразків. В процесі додавання розчину солі до розчину іонних похідних кополімерів спостерігалось утворення твердої фази, яку відокремлювали декантацією, промивали водою та висушували під вакуумом при температурі 323 К протягом 6 годин. Для визначення залишкового вмісту іонів Cu^{2+} після взаємодії в системі CuSO_4 /полімер декантант досліджували методом спектроскопії в УФ та видимій області ($200-1100 \text{ cm}^{-1}$) на приладі Varian Cary 50 Scan UV-Visible spectrophotometer (крок зйомки 1 нм, час – 0,1 с, корекція базової лінії по воді). В процесі додавання розчину солі до розчину неіонних кополімерів утворення твердої фази не спостерігалось. Плівки продуктів реакції формували шляхом відливання з водних розчинів та висушування протягом одного тижня у вакуум-ексикаторі над CaCl_2 .

Висушені комплекси досліджували методом ІЧ спектроскопії з перетворенням Фур'є на приладі Nicolet Nexus 470. Зразки перетирали в агатовій ступці з бромідом калію (1:10) та пресували в таблетки. З одержаних таблеток записували спектр в діапазоні $4000-400 \text{ cm}^{-1}$, кількість сканів – 128, роздільна здатність – 4 cm^{-1} , фон записували з таблетки чистого KBr в ідентичних умовах. Для порівняння в аналогічних умовах записували спектри полімерів.

Інтерпретацію спектрів проводили згідно з загальноприйнятими методиками [154, 155, 161], а також порівнянням спектрів зі спектрами споріднених сполук та між собою.

2.2.7. Дослідження поведінки макромолекул декстрану в розчині в присутності іонів Ce(IV) методом квазіпружного розсіювання лазерного світла

Для вивчення поведінки молекул декстрану в розчині в присутності іонів Ce(IV) використовували метод квазіпружного розсіювання лазерного світла (КРЛС) [162]. Цим методом на основі аналізу динамічної поведінки світла, розсіяного макромолекулами при їх тепловому русі в розведеному розчині [163], можна визначити розподіл за коефіцієнтами дифузії та z - середнє значення коефіцієнта дифузії $\langle D^2 \rangle_z^{1/2}$, обчислити коефіцієнти поступальної і обертальної дифузії (D_t і D_r , відповідно) і, в результаті, охарактеризувати форму і розміри макромолекул у розчині.

Розподіл за коефіцієнтами дифузії макромолекул у водному середовищі визначали за допомогою приладу Malvern 4700 (Англія), вимірюючи кореляційну функцію розсіяного поля, визначаючи сталу часу Γ цієї функції (розподіл за сталими часу релаксації (t) у випадку полідисперсних розсіюючих центрів) і обчислюючи коефіцієнти поступальної дифузії макромолекулярних клубків за співвідношенням [164] :

$$\Gamma = D_t \cdot q^2$$

У формулі вектор розсіювання

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda \sin \frac{\Theta}{2}}$$

де n – показник заломлення розчинника, λ - довжина хвилі падаючого світла, Θ - кут розсіювання. Джерелом світла був He-Ne-лазер з $\lambda = 632$ нм, $\Theta = 90^\circ$. Точність вимірювань складала 1-3%.

Комп'ютерна програма приладу Malvern 4700 перераховувала експериментальні дані значень D_t (розподілу за коефіцієнтами дифузії) в

значення R_e (розподілу за радіусами еквівалентної сфери) на основі рівняння Стокса-Ейнштейна [164]:

$$R_e = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D},$$

де R_e - радіус частинки, η_0 - динамічна в'язкість середовища, T - абсолютна температура, D – коефіцієнт дифузії.

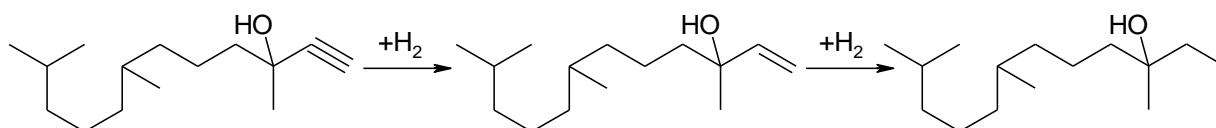
2.2.8. Одержання нанорозмірних паладієвих каталізаторів на полімерних матрицях та дослідження їх каталітичної активності

Одним із шляхів одержання нанорозмірних каталітичних систем є застосування полімерних матриць, що забезпечують формування зерен каталізатора певного розміру.

Для синтезу нанесеного паладієвого каталізатора 1% Pd-Д-ПАА/ZnO в водну суспензію оксиду цинку при постійному перемішуванні вводили розчин полімеру. Через 2 год. додавали розчин хлориду паладію та перемішували реакційну суміш протягом 3 год. до повного зв'язування іонів металу. Одержаний каталізатор витримували в маточному розчині протягом щонайменше 10 год. Осад промивали десятикратним об'ємом води, висушували та зберігали на повітрі за кімнатної температури. Для порівняння в аналогічних умовах було синтезовано каталізатор 1% Pd-ПАА/ZnO, а також каталізатори 1% Pd/ZnO з водного та етанольного розчинів хлориду паладію.

Одержані нанокаталітичні системи було досліджено за допомогою скануючого електронного мікроскопу JSM-7500 («JEOL» Ltd., Японія) при прискорюючій напрузі 5 кВ та збільшенні 1:1000000.

Дослідження каталітичної активності проводили на модельній реакції гідрування 3,7,11-триметилдодецин-1-олу-3 (C_{15} -ин) до 3,7,11-триметилдодеканола-3 (C_{15} -ан). Відповідно до хроматографічного аналізу процес відбувається через стадію утворення 3,7,11- триметилдодецен-1-олу-3 (C_{15} -ен):



Процес гідрування проводили в скляному реакторі в м'яких умовах: температура суміші 323 К, тиск водню – атмосферний, наважка каталізатору - 0,05 г. Об'єм ацетиленового спирту, що піддавався гідруванню (C_{15-ин}) (0,58 мл), був взятий з розрахунку на поглинання 100 мл водню. Як розчинник використовували воду та етанол.

Аналіз продуктів реакції проводили на хроматографі ЛХМ-80М (Росія) з полум'яно-іонізаційним детектором на колонці довжиною 3,5 м, заповненій фазою 10% Apiezon-L + 2% PEG-20М на Chromaton-N-AW-DMCS. Як газ-носії використовували аргон.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ ВНУТРІШНЬОМОЛЕКУЛЯРНОЇ СТРУКТУРИ РОЗГАЛУЖЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ Д-ПАА ТА ЇХ АНІОННИХ ПОХІДНИХ У РОЗЧИНІ

Сучасні технології, зокрема процеси водоочистки, одержання біоматеріалів та ін., широко використовують лінійні поліакриламідні в неіонній та іонній формах. Одержання розгалужених поліакриламідів може суттєво розширити області використання таких матеріалів, оскільки макромолекули нелінійної будови мають відмінності у внутрішньомолекулярній структурі та поведінці в розчині в порівнянні з лінійними поліакриламидами.

При дослідженні розгалужених полімерів, зокрема, при визначенні впливу вихідної архітектури макромолекул на фізико-хімічні властивості полімерних систем, необхідно, по-перше, дослідити процес синтезу та визначити умови, при яких одержані полімери відповідають певній теоретичній структурній моделі, і, по-друге, встановити особливості структурної організації макромолекул в розчині та фактори, які на це впливають.

Для неіногенних зіркоподібних макромолекул важливими структурними параметрами є кількість та щільність “променів”, а для зіркоподібних поліелектролітів з’являються додаткові чинники, що впливають на конформацію макромолекул у розчині. Таким чином, навіть найпростіші розгалужені системи, якими є зіркоподібні полімери, характеризуються набором варіабельних структурно-хімічних параметрів, що дозволяє створювати нові функціональні матеріали для вирішення конкретних технологічних завдань.

Для одержання найпростіших розгалужених полімерних структур – зіркоподібних макромолекул – проведено прищеплення довгих ПАА-ланцюгів на декстранову основу значно меншої молекулярної маси.

3.1. Синтез розгалужених кополімерів Д-ПАА та ідентифікація синтезованих зразків

3.1.1. Вплив процесу ініціювання іонами Ce(IV) радикальної прищепленої полімеризації на молекулярні параметри зразків Д-ПАА_n

Методики прищеплення поліакриламідних ланцюгів на полісахаридну основу з використанням солей Ce(IV) як ініціатора радикальної прищепленої полімеризації описано в ряді робіт [105, 107, 108, 110, 165, 166]. Проте немає однозначного підходу до проведення такого синтезу. Зокрема, час від моменту введення ініціатора в розчин полісахариду до введення мономера в систему в різних роботах варіюється від 0 до 10 хв. а тому не зрозуміло, як цей параметр впливає на молекулярні характеристики кінцевого продукту реакції.

Синтез двох серій розгалужених кополімерів Д20-ПАА_n та Д70-ПАА_n проводили методом радикальної прищепленої полімеризації в присутності $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ при варіюванні часу введення мономера АА в систему Декстран/ Ce(IV) .

Відомо, що солі Ce(IV) утворюють комплекси зі спиртовими групами полісахаридів, диспропорціювання яких і є стадією, яка визначає швидкість реакції окиснення-відновлення, а отже і кінетику утворення вільних радикалів на полісахаридному ланцюзі [167].

Кінетичні дослідження переходу іонів Ce(IV) в Ce(III) при окисненні водного розчину декстрану проводили методом спектроскопії в УФ та видимій області. Як приклад, на рис.3.1 наведено спектри поглинання цих систем через певні проміжки часу після початку взаємодії. Для розрахунків

використовували значення поглинання при $\lambda=299$ нм. Порядок реакції визначали за методом Вант-Гоффа.

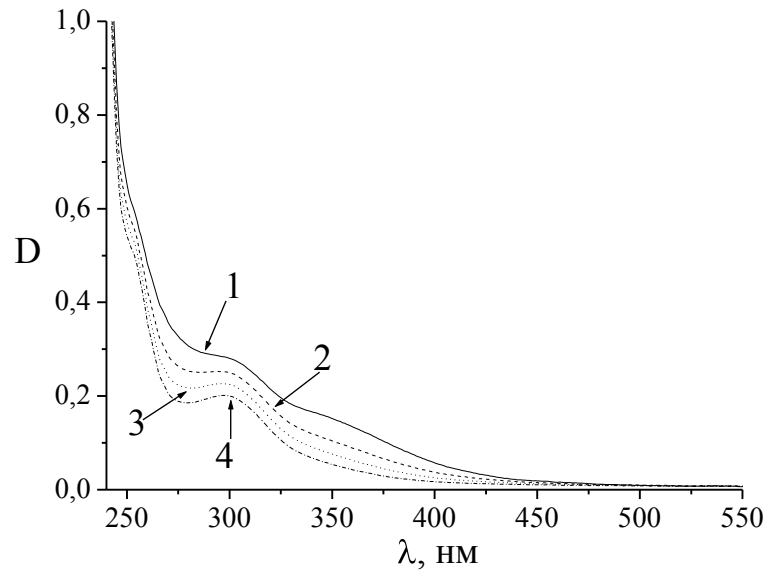


Рис. 3.1. Спектри поглинання для системи Д70/Ce(IV) через 2 (1), 30 (2), 60 (3) та 120 (4) хв. після початку взаємодії.

На рис. 3.2 наведено кінетичну криву зміни концентрації іонів Ce(IV) в системі Д70/Ce(IV). Аналіз одержаних даних показав, що на кривих залежності $\ln c=f(t)$ зареєстровано дві ділянки, що мають різний нахил до осі абсцис. Це може бути пов'язано з тим, що загибель іонів Ce(IV) відбувається в два етапи, як це вже відмічалось раніше в роботах [111]. Перший етап ($k'=2,97 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) – швидкий процес з першим (або псевдопершим) порядком реакції по Ce(IV), оскільки в реакцію було взято значний надлишок декстрану. Другий етап ($k''=1,47 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$) – досить повільний, пов'язаний, скоріш за все, з відновленням церію при взаємодії з вільними радикалами, що утворилися.

Проведені дослідження показали, що час взаємодії декстрану з іонами Ce(IV) може впливати на процес кополімеризації в системі декстран/акриламід. Для перевірки цього висновку кополімери синтезували, додаючи мономер через 2 хв. після введення ініціатора (t_1), як це робили в

більшості робіт [105-110], та збільшивши цей час на порядок ($t_2 = 20$ хв.), згідно кінетичних досліджень.

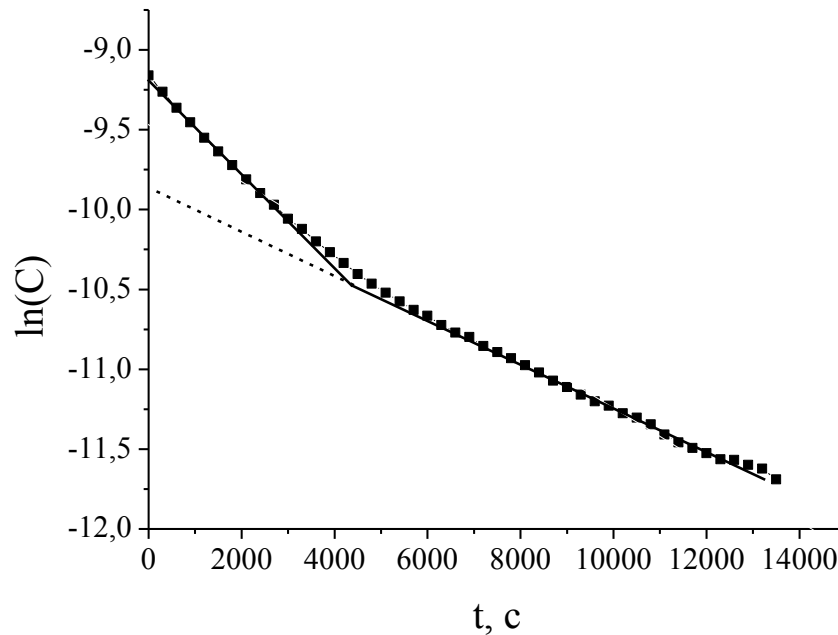


Рис. 3.2 Кінетична крива зміни концентрацій іонів Ce(IV) в системі Д70/ Ce(IV) .

Синтезовані полімерні зразки було досліджено методом гель-хроматографії (SEC) в поєднанні з рефрактометриєю (Rf) та світлорозсіюванням (LS). На рис.3.3, а-б та рис. 3.4, а-б, як приклад, представлені гель-хроматограми зразків Д20-ПАА5 та Д70-ПАА5 при $t_1=2$ хв. та $t_2=20$ хв.

За даними рефрактометричного детектора, який є чутливим до низькомолекулярних фракцій полімеру, спостерігається полімодальність хроматограм як при t_1 , так і при t_2 . Проте, на хроматограмах зразків Д-ПААл з t_1 спостерігається наявність двох високомолекулярних фракцій близької молекулярної маси (див. рис. 3.3, а-б, пік I), а також деяка кількість низькомолекулярної фракції, про що свідчить невеликий пік II. На хроматограмах зразків Д-ПААл з t_2 (див. рис. 3.4, а-б) спостерігається один

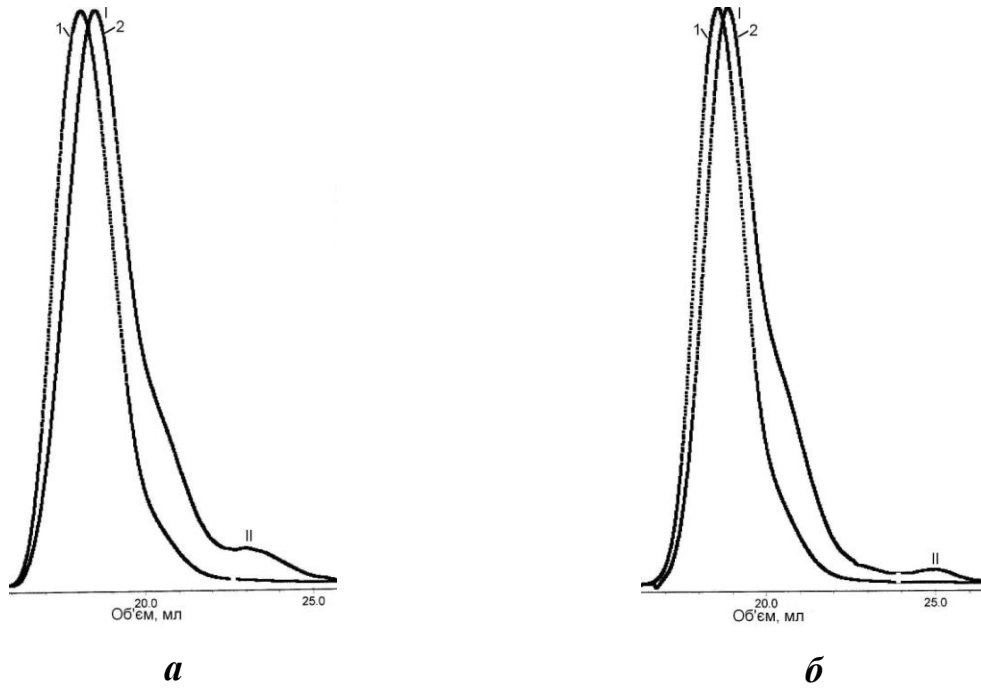


Рис. 3.3. Хроматограми зразків Д20-ПАА5 (а) та Д70-ПАА5 (б) з t_1 (1- LS детектор, 2-Rf детектор).

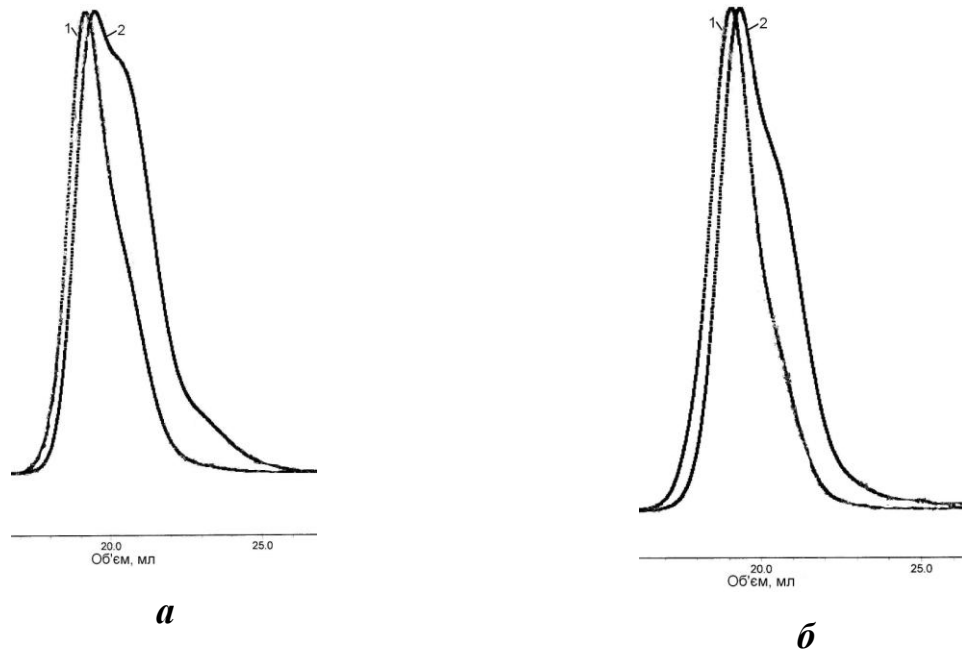


Рис.3.4. Хроматограми зразків Д20-ПАА5 (а) та Д70-ПАА5 (б) з t_2 (1- LS детектор, 2-Rf детектор).

інтенсивний майже симетричний пік I з невеликим плечем, а пік II, який знаходиться в тій самій області, що і для попередньої серії кополімерів з t_1 , майже зникає. Необхідно зазначити, що пік II на хроматограмах не може

відповідати непрореагованому декстрану, оскільки встановлено, що елююючий об'єм для декстранів, що використовувались для синтезу кополімерів, більший за 35 мл (Додаток Б). Таким чином, при синтезі кополімерів Д-ПААл час між введенням ініціатора до розчину декстрану та додаванням мономеру в реакційну суміш є важливим параметром, який визначає якість одержаних зразків кополімерів.

Відомо [107], що використовуючи мономери, які не окиснюються в умовах кополімеризації (або окиснюються з великим індукційним періодом) з використанням окисно-відновних систем для ініціювання реакції, можна провести кополімеризацію без утворення гомополімеру. Якщо як відновник брати полісахариди і процес проводити в присутності вінілового мономеру, то утворюються лише прищеплені кополімери при повній відсутності гомополімеру, оскільки вільні радикали утворюються виключно на полісахариді. В роботі [107] доведено, що при концентрації акриламідру меншій 2,0 М і концентрації солі Се(IV) меншій 0,1 М (саме ці умови ми використовували в наших синтезах), гомополімер в процесі синтезу не утворюється. Враховуючи різний механізм ініціювання прищепленої кополімеризації та гомополімеризації ПАА, а також дослідження зразків методами ^1H ЯМР спектроскопії та SEC-LS, що буде описано нижче, можна стверджувати, що інтенсивний пік на хроматограмах зразків обох серій відповідає прищепленим кополімерам. Аналіз хроматограм дозволяє зробити висновок про те, що проміжок часу (t) між введенням ініціатора та мономеру в реакційну суміш суттєво впливає на процес проходження радикальної полімеризації та на молекулярні параметри синтезованого полімеру.

В табл. 3.1 представлені молекулярні параметри кополімерів, які визначено методом SEC-LS-Rf. Відомо, що методом LS визначають середньомасову молекулярну масу (M_w), а методом Rf – середньочислову молекулярну масу (M_n). LS є чутливим до високомолекулярної фракції полімеру, а Rf – дозволяє проаналізувати і низькомолекулярні фракції. Відношення M_w/M_n визначає полідисперсність полімерного зразка.

**Молекулярні параметри зразків кополімерів Д-ПАА_n,
синтезованих за різних умов**

| Зразок | t = 2 хв. | | t = 20 хв. | |
|-----------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| | $M_w \times 10^{-6}$ | M_w/M_n | $M_w \times 10^{-6}$ | M_w/M_n |
| Д70-ПАА5 | 1,18 | 1,99 | 2,15 | 1,72 |
| Д70-ПАА10 | 0,68 | 1,90 | 1,70 | 1,66 |
| Д70-ПАА15 | 0,79 | 2,07 | 1,57 | 1,81 |
| Д70-ПАА20 | 0,45 | 1,75 | 1,43 | 1,98 |
| Д20-ПАА5 | 1,96 | 1,69 | 1,60 | 1,63 |
| Д20-ПАА10 | 1,09 | 2,01 | 0,95 | 1,62 |
| Д20-ПАА15 | 0,98 | 1,71 | 0,94 | 1,67 |
| Д20-ПАА20 | 0,70 | 1,66 | 0,77 | 1,81 |

Оскільки внесок низькомолекулярних фракцій в усіх синтезованих зразках незначний, а основні властивості полімерних матеріалів у розчині визначаються макромолекулами з високою молекулярною масою, аналіз молекулярних параметрів кополімерів проводили для найбільш високомолекулярної фракції (пік I на хроматограмах) зразків двох серій з t_1 та t_2 .

Кополімери серії з t_1 мають меншу M_w у порівнянні зі зразками з t_2 , причому їх полідисперсність вища, ніж для зразків Д-ПАА_n з t_2 (див. табл.3.1). Саме тому, на нашу думку, при проведенні реакції прищеплення вінілових мономерів на полісахарид з використанням іонів Се(IV) як ініціатора процесу радикальної полімеризації вводити мономер бажано не одразу після початку процесу окиснення полісахариду, а в процесі швидкої стадії загибелі іонів Се(IV), що забезпечує меншу ефективність проходження реакції обриву ланцюга.

Встановлено, що $M_{wД-ПАА5} > M_{wД-ПАА10} > M_{wД-ПАА15} > M_{wД-ПАА20}$ для кополімерів Д20-ПАА_n та Д70-ПАА_n з t_1 та з t_2 (див. табл. 3.1), що є

очікуваним результатом, оскільки іони Ce(IV) відновлюються до Ce(III) з утворенням радикалу (на ланці декстрану) або з його загибеллю (реакція обриву ланцюга). Обрив на ланцюгах, що ростуть, протікає тим ефективніше, чим більшою є початкова концентрація йонів Ce(IV) . Таким чином, при збільшенні їх концентрації в системі відбувається зменшення молекулярної маси кополімеру.

При порівнянні молекулярних параметрів кополімерів серій Д20-ПААл та Д70-ПААл видно, що значення M_w для зразків Д20-ПААл є нижчим, ніж Д70-ПААл (див. табл. 3.1), очевидно, за рахунок більш ефективного обриву ланцюга. Це ще раз підтверджує висновок [168], зроблений для подібних систем про те, що доступність ОН-груп макромолекули декстрану для іонів Ce(IV) є різною всередині та ззовні макро клубка. Розміри макро клубка Д70 є більшими за розміри Д20 (R_g становить 15 нм та 8 нм, відповідно), а отже і кількість доступних поверхневих ОН-груп є більшою.

Крім того, не можна виключити ймовірності того, що в при взаємодії макромолекул декстрану з іонами Ce(IV) , внаслідок виникнення вільних радикалів на декстрановому ланцюзі, проходить внутрітрішньомолекулярне зшивання макро клубка. Для перевірки цього припущення було проведено дослідження системи декстран/ Ce(IV) методом динамічного світлорозсіювання при різних концентраціях іонів Ce(IV) . В експерименті використовували зразок Д70, оскільки для зразка Д20, що має значно меншу молекулярну масу, попередні тестування показали, що визначений гідродинамічний радіус його макро клубка (R_h) має величину, що знаходиться на межі коректного визначення цього параметру даним методом.

На рис. 3.5 наведено залежність значення $1/t$ від q^2 , де t – час релаксації, а $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}$ (λ – довжина хвилі, яка дорівнює 1,54 Å, Θ – кут, при якому проводили вимірювання). Лінійний характер залежності для різних концентрацій свідчить про коректність проведених вимірювань та підбору концентрації для досліджень. Необхідно зазначити, що концентрації

компонентів в системі декстран/Се(IV) відповідали тим, які використовувались при синтезі кополімерів Д-ПААл.

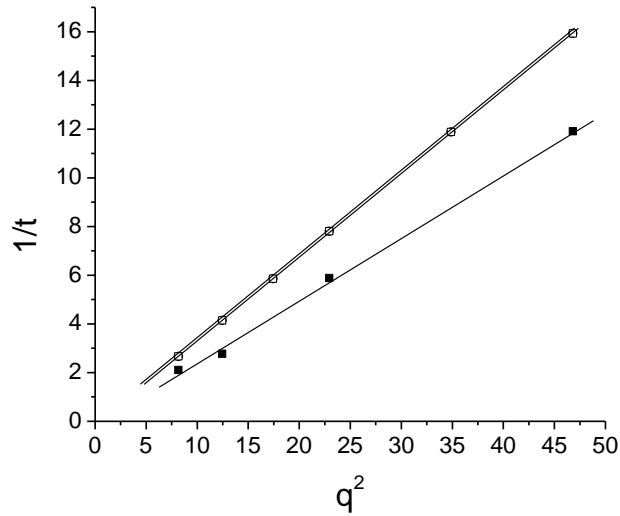


Рис. 3.5. Залежність $1/t$ від q^2 для Д70 при різних концентраціях полімеру ($C_{D70} = 1,4$ (□), 2,1 (●) та 2,8 (■) г/дл)

В табл. 3.2 наведено значення гідродинамічного радіуса клубка декстрану R_h , отримані при різних кутах розсівання θ , при варіюванні концентрації полімеру та кількості солі церію (IV).

Таблиця 3.2

Розміри макроклубка Д70 ($C_{D70}=2,8$ г/дл) в присутності іонів Се(IV)

| θ , град | R_h , нм | | | | |
|-----------------|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | Концентрація $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$, г/дл | | | | |
| | 0 | 0,162 | 0,230 | 0,288 | 0,345 |
| 40 | 7,968 | 8,189 | 8,102 | - | 7,607 |
| 50 | 7,924 | 8,033 | 8,21 | 8,467 | 7,91 |
| 60 | 7,583 | 7,789 | 8,014 | 8,426 | 7,41 |
| 70 | 7,646 | 8,057 | 8,182 | 8,286 | 7,14 |
| 90 | 7,278 | 7,987 | 7,779 | 7,83 | 6,947 |
| 110 | 7,304 | 8,043 | 7,826 | 7,831 | 7,163 |
| \bar{R}_h | $7,62 \pm 0,65$ | $8,02 \pm 0,29$ | $8,02 \pm 0,41$ | $8,17 \pm 0,63$ | $7,36 \pm 0,61$ |

Як видно з табл. 3.2, гідродинамічний розмір макроклубка декстрану (R_h) при введенні в систему іонів $Ce(IV)$ змінюється досить мало, причому одержані результати знаходяться в межах довірчого інтервалу.

На рис. 3.6, як приклад, наведено криву розподілу макромолекул декстрану за розміром в водному розчині у відсутності іонів церію (IV), а на рис. 3.7 – для системи декстран/ $Ce(IV)$. На відміну від безсольового розчину, для системи декстран/ $Ce(IV)$ на кривих розподілу за розміром макроклубків декстрану спостерігається поява невеликої другої (повільної) моди.

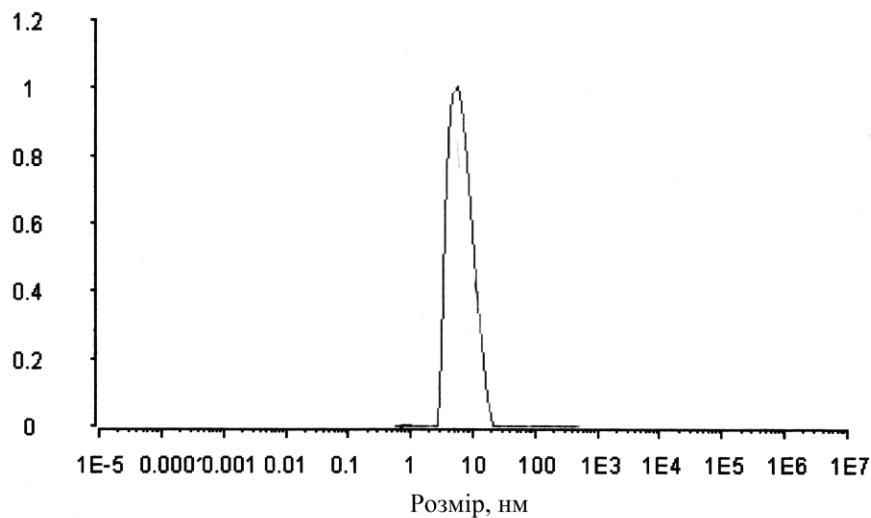


Рис. 3.6. Розподіл за розміром макроклубків декстрану в водному розчині ($C_{D70}=2,8$ г/дл).

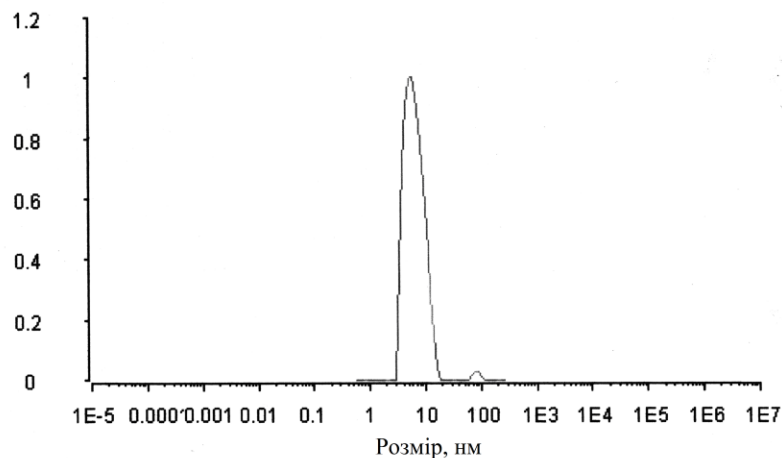


Рис. 3.7. Розподіл за розміром макроклубків декстрану в системі декстран/ $Ce(IV)$ ($C_{D70}=2,8$ г/дл, $C_{\text{солі } Ce(IV)}=0,345$ г/дл).

Відомо [169], якщо макромолекули, що розсіюють світло, мають у розчині сферичну форму, монодисперсні та не взаємодіють між собою, кореляційна функція розсіяного поля є експонентою з однією сталою часу Γ (часом релаксації), яка за виразом (2.8) відповідає єдиному коефіцієнту поступальної дифузії D_t . Для полідисперсних систем кореляційна функція є сумою експонент і характеризується набором сталих часу релаксації, які утворюють розподіл за D_t . Таким чином, однією з причин полімодального розподілу за D_t може бути полідисперсність полімерного зразка, а другою причиною може бути відхилення форми макромолекулярних клубків від сферичної [169]. Анізотричні клубки макромолекул беруть участь у складному поступально-обертальному русі, що приводить до появи в кореляційній функції додаткового експоненціального члена зі сталою часу Γ_r , а отже до бімодального розподілу за D :

$$\Gamma_r = D_t \cdot q^2 + 6 D_r ,$$

де D_r – коефіцієнт обертальної дифузії.

Третьою причиною полімодального розподілу може бути асоціація полімерних клубків [169], що приводить до появи повільної компоненти розсіювання світла зі сталою Γ_{as}

$$\Gamma_{as} = D_t^{as} q^2 ,$$

де D_t^{as} – коефіцієнт поступальної дифузії асоціату.

Поява другої (повільної) моди на рис. 3.7 може свідчити про існування в системі агрегатів або про зміну симетрії вихідного макро клубка декстрану при введенні до розчину солі $Se(IV)$. Концентрація декстрану в проведеному експерименті є досить низькою (значно нижчою за концентрацію кросоверу), щоб можна було робити припущення про збільшення розмірів макро клубка в результаті зшивки двох різних макромолекул. Наявність другої моди може свідчити про певну асиметричність макро клубків внаслідок виникнення внутрішньомолекулярних зшивок, проте ця асиметричність є незначною, оскільки величина другої моди досить мала - її внесок не перевищує 5 % (див. рис. 3.7).

Відомо, що при прищепленні полімерних ланцюгів на макромолекулярну основу відбувається розгортання та збільшення жорсткості основного ланцюга [25]. Проте для систем Д-ПАА n , очевидно, цього не відбувається, оскільки розгортання декстранової основи повинно забезпечити доступність функціональних груп глікозидних циклів для іонів церію, а значить, молекулярні маси зразків на основі Д20 та Д70, в синтезі яких використовували однакові кількості ініціатора та мономеру, повинні бути однаковими. Проте синтезовані кополімери серій Д20-ПАА n та Д70-ПАА n з однаковим значенням n мають суттєво різні молекулярні маси (див. табл. 3.1), що може бути пов'язано з тим, що декстрини зберігають конформацію клубка в процесі кополімеризації.

3.1.2. Дослідження механізму кополімеризації в системі декстран/ Ce(IV)/акриламід методом ^1H ЯМР спектроскопії

Припущення про перебіг реакції в системі полісахарид/
Ce(IV)/вініловий мономер за механізмом, описаним в роботі [111], з розривом С-С-зв'язку глікозидного кільця викликає сумніви, оскільки висновки були зроблені за даними ІЧ спектроскопії без аналізу продуктів кополімеризації іншими методами. В літературі не описано ^1H ЯМР досліджень механізму процесу кополімеризації для таких систем.

Для підтвердження або спростування розриву глікозидного кільця декстрану при прищепленні поліакриламід з використання іонів Ce(IV) як ініціатора процесу радикальної прищепленої полімеризації було знято ^1H ЯМР спектри вихідних декстранів, лінійного ПАА та кополімерів Д-ПАА n .

Елементарна ланка декстрану з пронумерованими протонами представлена на рис. 3.8:

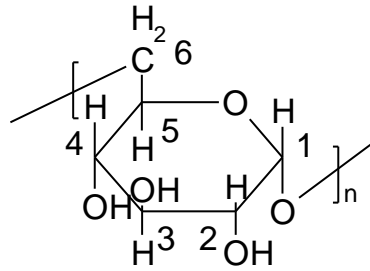


Рис. 3.8. Елементарна ланка молекули декстрану

На рис. 3.9, як приклад, наведено ^1H ЯМР спектр синтезованого кополімеру Д70-ПАА20. На цьому спектрі, а також на всіх інших спектрах кополімерів, присутні інтенсивні сигнали при 2,0-2,6 та 1,4-2,0 млн.ч., які відповідно до літературних даних та спектрів лінійного ПАА (Додаток В) можна віднести до протонів метинових та метиленових груп. Також в усіх спектрах присутні сигнали протонів метиленових і метинових груп глікозидного кільця при 3,4-4,2 млн.ч. та 5,0-5,2 млн.ч. [161].

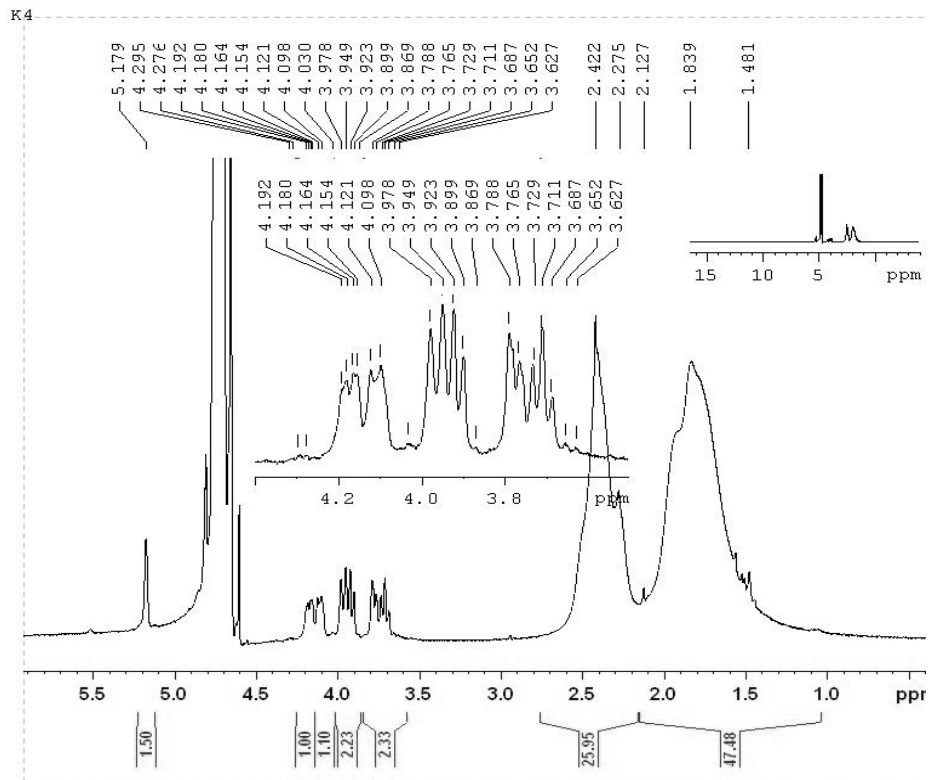


Рис. 3.9. ^1H ЯМР спектр кополімеру Д70-ПАА20.

На рис. 3.10 наведено спектр декстрану (Д70). Сигнал протону Н1 зсунутий у більш слабке поле у порівнянні з іншим за рахунок взаємодії з двома атомами кисню через два зв'язки, проявляється у вигляді синглету за

рахунок слабкості цис-взаємодії з протоном Н2. Сигнал протону Н2 є дублетом дублетів з транс-розщепленням на протоні Н3 (0,022 млн.ч.) та слабо виявленим розщепленням за рахунок цис-взаємодії з протоном Н1. Протони Н3 та Н4 дають сигнали в області 3,889-3,966 млн.ч. у вигляді дублетів дублетів, що накладаються за рахунок близькості констант розщеплення. Сигнал протону Н5 проявляється у вигляді дублету триплетів (дублетне розщеплення спостерігається слабо за рахунок екранування). Два протони Н6 дають сигнал у вигляді дублетів дублетів в області 4,090-4,186 млн.ч. При цьому сильніше (у порівнянні з іншими протонами глікозидного кільця) розщеплення на дальньому від них протоні Н4 обумовлене, на нашу думку, стеричними взаємодіями.

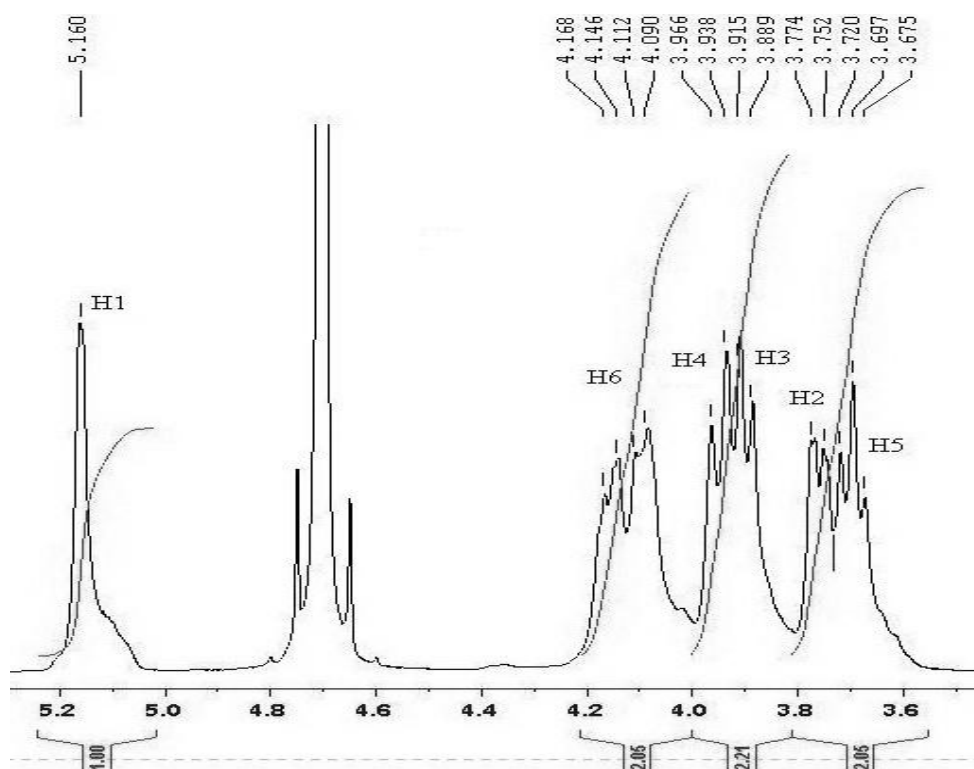


Рис. 3.10. Спектр ^1H ЯМР декстрану.

Як зазначалось в літературному огляді, описаний авторами [111] процес ініціювання реакції радикальної полімеризації солями Ce(IV) відбувається з утворенням п'ятичленного хелатного комплексу Ce(IV) з OH- групами полісахаридного кільця з подальшим його руйнуванням та розривом C-C-зв'язку (схема 1):

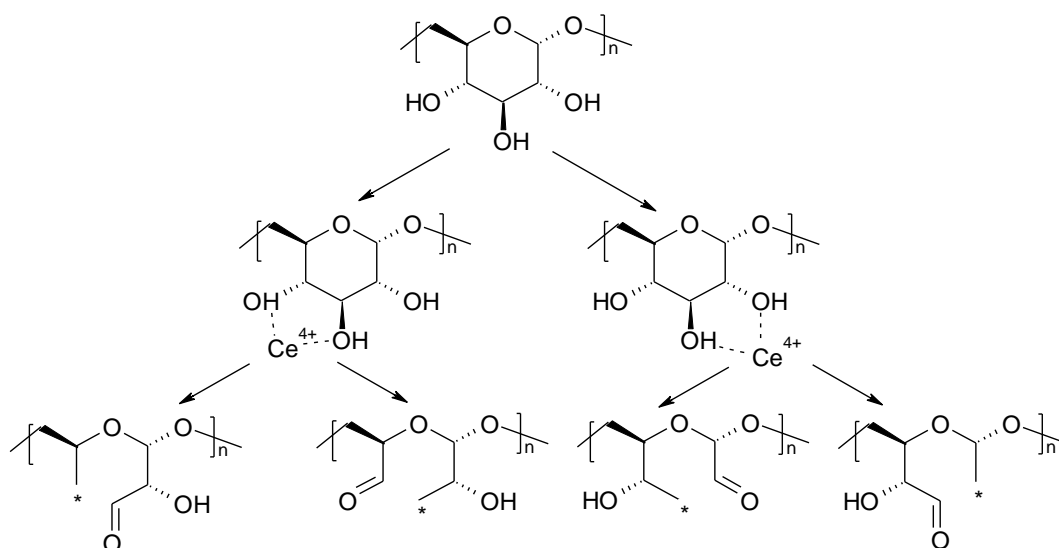


Схема 1

Аргументування саме такого перебігу реакції, а не прямого окиснення чи утворення радикалу на атомі кисню без розриву С-С зв'язку, в роботі [111] базувалось на дослідженнях методом ІЧ спектроскопії, що не може вважатись абсолютно точним. При такому процесі ініціювання реакції в продуктах обов'язково з'являється альдегідна група, присутність якої автори [111] не підтвердили, а її хімічну нереакційноздатність пояснили стеричними ускладненнями, обумовленими наявністю прищепленого ланцюга.

Однак в спектрах 1H ЯМР в результаті перетворень основного ланцюга повинні з'являтися сигнали альдегідних протонів в області слабого поля (8-10 млн.ч.). В спектрах синтезованих кополімерів сигнали в зазначеній області не були зафіксовані.

Ми припускаємо інший можливий механізм ініціювання реакції. Першою стадією, як і в попередньому випадку, є утворення комплексу іону $Ce(IV)$ з полімером. Однак на другому етапі не відбуватиметься утворення альдегіду (схема 2):

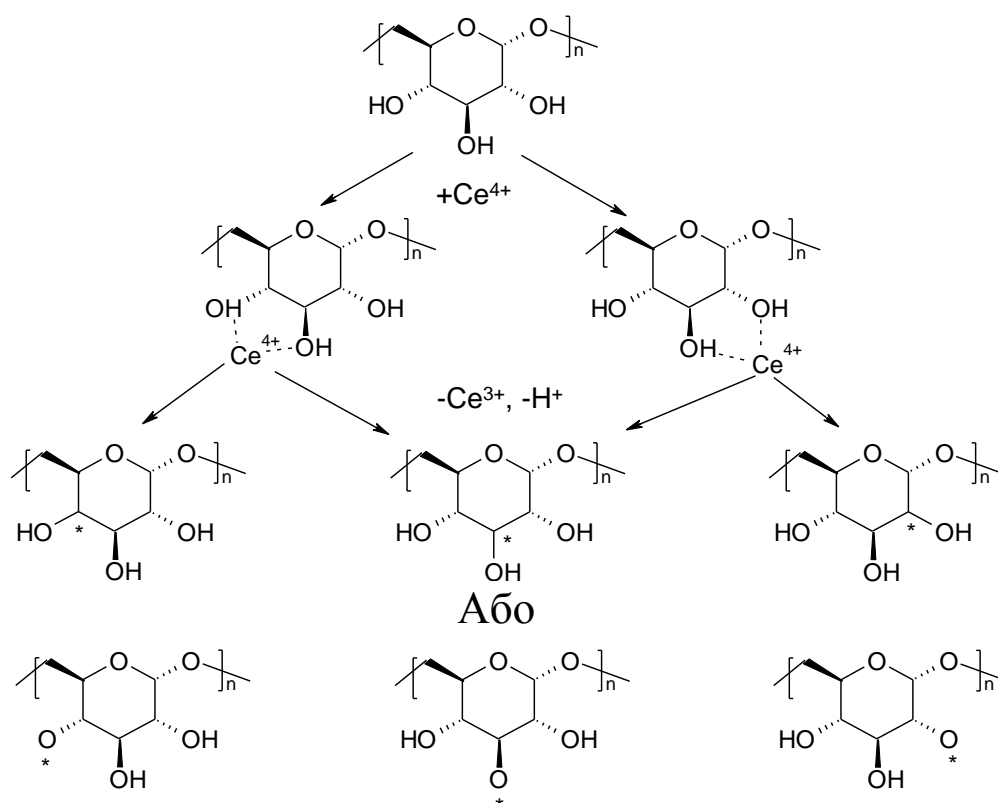


Схема 2

При утворенні радикалу на атомах вуглецю, так само як і у випадку механізму, наведеного на схемі 1, в спектрах ^1H ЯМР повинні спостерігатись зміни в інтегральній інтенсивності протонів H2, H3 або H4, а також зміни мультиплетності сигналів сусідніх протонів глікозидного циклу. При цьому, оскільки вміст мономерних ланок, які вступили в реакцію полімеризації, доходить до 18% (для зразка Д20-ПАА20), такі зміни будуть причиною суттєвої зміни вигляду спектру ^1H ЯМР для кополімерів у порівнянні зі спектрами декстрану.

У випадку утворення радикалу на атомі кисню глікозидного циклу сигнали протонів мономерних ланок декстрану в спектрах ^1H ЯМР для кополімерів та декстрану виглядатимуть практично ідентично.

На рис. 3.11 наведено фрагменти спектрів декстрану та кополімеру Д20-ПАА20, що містить розгалуження на 18% мономерних ланках полісахариду:

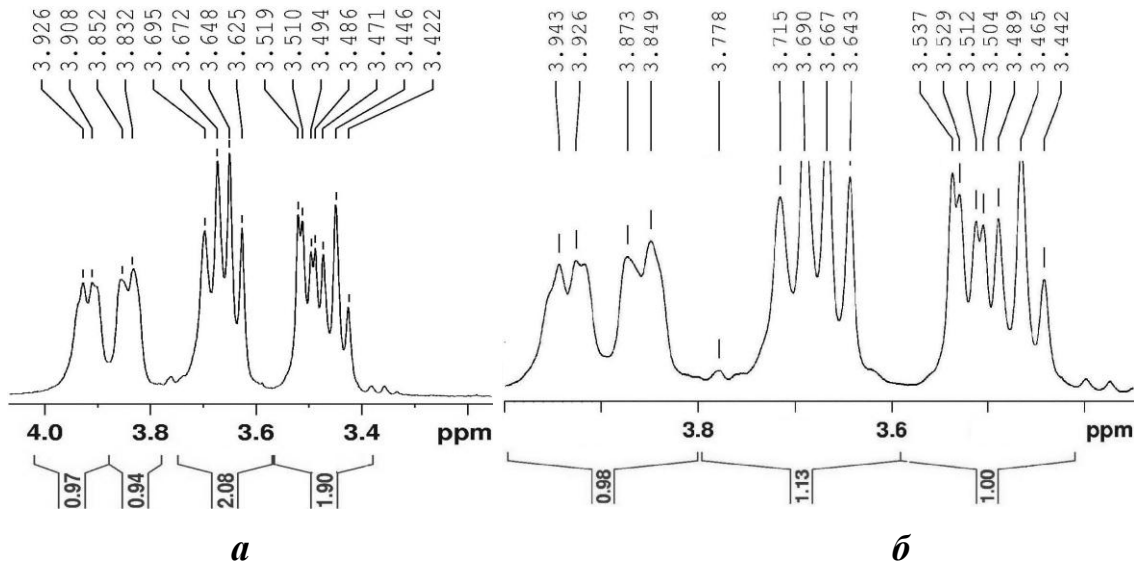


Рис. 3.11. Фрагмент ^1H ЯМР спектру декстрану Д20 (а) та кополімеру Д20-ПАА20 (б).

Як видно з наведених спектрів (див. рис.3.11), вигляд сигналів протонів, їх мультиплетність та співвідношення інтегральних інтенсивностей залишаються незмінними протягом реакції полімеризації. Це свідчить про перебіг реакції за притаманним для поліспиртів механізмом з утворенням радикалу на атомі кисню (схема 3):

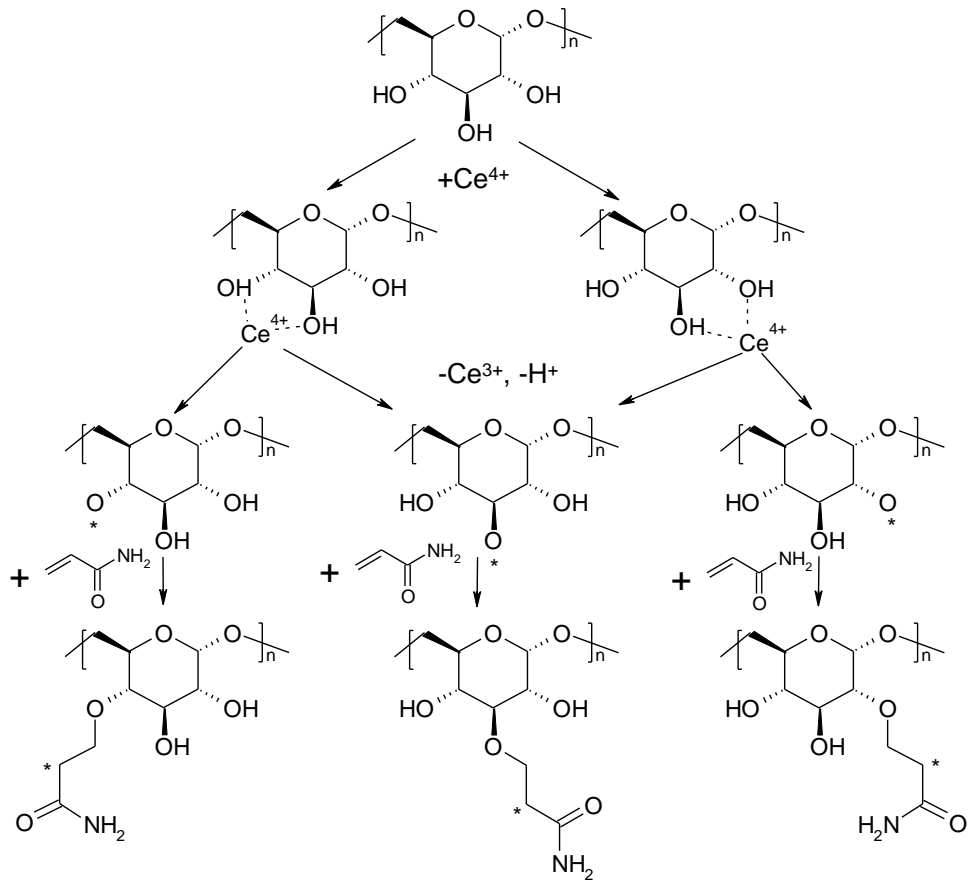
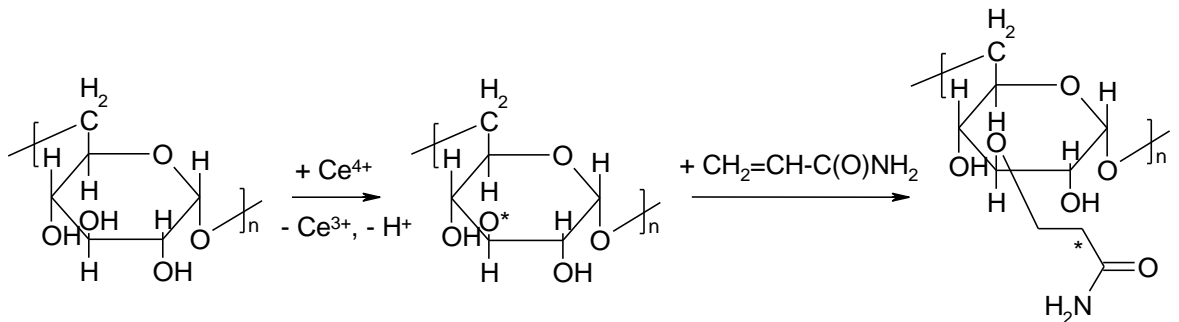


Схема 3

Таким чином, на нашу думку, процес радикальної прищепленої полімеризації в системі декстран/ $Ce(IV)$ /акриламід перебігає за наступним механізмом:



3.1.3. Ідентифікація синтезованих зразків методами гель-проникної хроматографії та 1H ЯМР спектроскопії

В роботах, що присвячені синтезу та вивченню функціональних властивостей кополімерів на основі полісахаридів та вінілових мономерів

[98-110], не проводились аналіз та ідентифікація продуктів реакції кополімеризації. Проте для встановлення впливу структурних особливостей розгалужених систем на їх поведінку в розчині, а отже на оптимізацію їх функціональних властивостей, вкрай важливо визначити, чи є синтезовані полімери саме кополімерами, а не сумішшю кополімерів та гомополімерів. Для ідентифікації синтезованих кополімерів було обрано метод гелі-проникної хроматографії в поєднанні з ^1H ЯМР дослідженнями.

На рис. 3.12, як приклад, наведено хроматограму синтезованого кополімеру Д70-ПАА20 ($t_2 = 20$ хв.). Хроматограма кополімеру містить один інтенсивний майже симетричний пік I, що відповідає високомолекулярній фракції полімеру та дуже малий за відносною площею пік II, який відповідає фракції з на порядок меншою молекулярною масою. Як було показано вище, пік II не може відноситись до непрореагованого декстрану. Оскільки синтези кополімерів проводились в умовах, що відповідають умовам синтезів роботи [107], де доведено, що при концентрації акриламіді меншій 2,0 М і концентрації солі Ce(IV) меншій 0,1 М гомополімер в процесі синтезу не утворюється, інтенсивний пік I та малоінтенсивний пік II на хроматограмах зразків відповідають прищепленим кополімерам. В подальшому пік II ми не будемо брати до уваги, оскільки вміст низькомолекулярної фракції, що йому відповідає, в усіх синтезованих зразках був меншим за 1 % мас.

Вище було показано, що зразки, синтезовані за методикою, в якій час введення мономеру в систему після початку взаємодії декстрану з ініціатором складав $t_2 = 20$ хв., мають вищу молекулярну масу та є менш полідисперсними. Для подальших структурних досліджень та виявлення впливу внутрішньомолекулярної структури розгалужених полімерів на їх функціональні властивості було обрано зразки саме цієї серії. Хроматограми всіх синтезованих за цією методикою кополімерів наведені в Додатку Б.

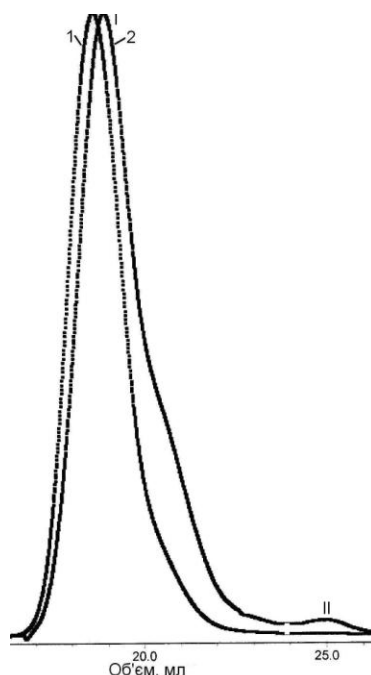


Рис. 3.12. Хроматограма зразка Д70-ПАА20 (1- LS детектор, 2-Rf детектор).

^1H ЯМР дослідження синтезованих зразків показали, що поряд із інтенсивними сигналами протонів ПАА прищеплених ланцюгів, а саме метинових груп при 2.0 - 2.6 м.ч. та метиленових груп при 1.4-2.0 м.ч., в усіх ^1H ЯМР спектрах присутні сигнали протонів метиленових і метинових груп глікозидного кільця при 3.4-3.9 м.ч. та 4.9 м.ч. [154]. Таким чином, доведено, що синтезовані зразки містять декстранову та поліакриламідну компоненту, тобто є прищепленими кополімерами. За співвідношенням інтегральних інтенсивностей декстранової та поліакриламідної компонент розраховано співвідношення кількості ланок декстрану та акриламіду в кополімері Д70-ПАА20, яке складає для цього зразка 1:26. Це відповідає молекулярній масі $1,4 \cdot 10^6$, що узгоджується зі значенням, одержаним методом SEC-LS (див. табл. 3.1).

Таким чином, методом радикальної прищепленої полімеризації в присутності іонів Ce(IV) як ініціатора було проведено прищеплення поліакриламідних ланцюгів на декстранову основу і одержано кополімери Д-ПААл з досить низьким молекулярно-масовим розподілом.

3.2. Особливості внутрішньомолекулярної структури неіоногенних розгалужених кополімерів Д-ПААл у розчині

При вивченні розгалужених полімерних систем актуальною проблемою є не лише оптимізація умов синтезу для отримання полімерів заданої структури з вузьким молекулярно-масовим розподілом, але й дослідження їх внутрішньомолекулярної структури, яка визначає фізико-хімічні властивості таких полімерів у розчині.

3.2.1. Порівняння молекулярних параметрів розгалужених кополімерів Д-ПААл та їх лінійних аналогів

В табл. 3.3 наведено молекулярні параметри кополімерів, які визначено методом SEC-LS-Rf та віскозиметрії, а саме середньомасову молекулярну масу (M_w), полідисперсність зразків (M_w/M_n), радіус інерції макромолекул у розчині (R_g), характеристичну в'язкість ($[\eta]$). Вміст полісахаридної компоненти в макромолекулах кополімерів X розраховано за наступною формулою:

$$X = \frac{M_{wD}}{M_K} \times 100\%$$

де M_{wD} –молекулярна маса декстранової компоненти в кополімері; M_K – молекулярна маса прищепленого кополімеру, яку визначено методом SEC-LS.

Віскозиметричні дослідження проводили для визначення концентрації кросоверу $C = 1/[\eta]$, при якій макромолекулярні клубки починають перекриватися. Як видно з табл. 3.3, значення характеристичної в'язкості знаходяться в межах $1,46 \div 4,77$ дл/г, а це означає, що для всіх кополімерів $C^* > 0,2$ г/дл. Таким чином, концентрації, які використовувались для характеристики зразків методом SEC-LS-Rf, були на порядок нижчими за концентрацію C^* , а тому молекулярні параметри, представлені в табл. 3.3,

відповідають молекулярним параметрам індивідуальних макромолекул. Цей висновок є важливим для встановлення факторів, які впливають на внутрішньомолекулярну структуру розгалужених систем.

Необхідно зазначити, що на відміну від молекулярних характеристик, для визначення яких застосовують певні теоретичні припущення (наприклад, модель еквівалентної сфери), такий параметр як радіус інерції (R_g) є параметром, який визначається прямими вимірюваннями. Тому для аналізу впливу вихідної архітектури на внутрішньомолекулярну структуру макромолекул було використано саме R_g .

Таблиця 3.3

Молекулярні параметри кополімерів Д-ПАА, визначені методом SEC-LS-Rf та віскозиметрії

| Зразок | $M_w \times 10^{-6}$ | R_g нм | M_w/M_n | $R_g^2/M_w \times 10^9$, $m^2 \cdot \text{моль}/\Gamma$ | $[\eta]$, дл/г | X, % |
|-----------|----------------------|-------------|-----------|---|--------------------|------|
| Д70-ПАА5 | 2,15 | 85 | 1,72 | 3,36 | 4,77 | 3,36 |
| Д70-ПАА10 | 1,70 | 71 | 1,66 | 2,97 | 3,68 | 4,29 |
| Д70-ПАА15 | 1,57 | 67 | 1,81 | 2,86 | 3,39 | 4,67 |
| Д70-ПАА20 | 1,43 | 64 | 1,98 | 2,85 | 2,50 | 5,15 |
| Д20-ПАА5 | 1,60 | 67 | 1,63 | 2,81 | 2,25 | 1,27 |
| Д20-ПАА10 | 0,95 | 51 | 1,62 | 2,74 | 1,78 | 2,15 |
| Д20-ПАА15 | 0,94 | 50 | 1,67 | 2,69 | 1,62 | 2,67 |
| Д20-ПАА20 | 0,77 | 46 | 1,81 | 2,75 | 1,46 | 2,17 |

Вміст декстранової компоненти в синтезованих кополімерах не перевищує 5% (див. табл. 3.3). Можна вважати, що синтезовані зразки Д-ПАА n є полімерними системами на основі ПАА, в яких декстран є структуроутворюючим елементом, тобто він є “ядром” зіркоподібної молекулярної структури, які в теоретичних роботах розглядаються як сферичні полімерні щітки [25, 51-55]. Фактично, майже всі відмінності властивостей одержаних розгалужених систем та лінійних ПАА однакової

молекулярної маси повинні визначатися структурними особливостями (архітектурою) їх макромолекул.

В табл. 3.4 наведено молекулярні параметри трьох зразків лінійного поліакриламід, які були синтезовані з використанням солі Се(IV) як ініціатора радикальної полімеризації.

Таблиця 3.4

**Молекулярні параметри зразків лінійного ПАА,
визначені методом SEC-LS-Rf**

| Зразок | $M_w \times 10^{-6}$, моль/г | $R_{g,нм}$ | M_w/M_n |
|--------|----------------------------------|------------|-----------|
| ПАА1 | 1,20 | 60 | 2,24 |
| ПАА2 | 1,40 | 68 | 2,40 |
| ПАА3 | 2,70 | 112 | 2,90 |

Порівняння величин M_w/M_n , визначених для лінійних ПАА та кополімерів Д-ПАА n (див. табл. 3.3 та табл. 3.4), показує що полідисперсність синтезованих кополімерів загалом є нижчою, ніж для гомополімерів ПАА, отриманих в аналогічних умовах. Величина M_w/M_n навіть у найбільш полідисперсного зразка кополімеру (Д70-ПАА20 з $M_w/M_n = 1,98$) менша, ніж у лінійного поліакриламід з найнижчою полідисперсністю (ПАА1 з $M_w/M_n = 2,24$). Це ще раз підтверджує, що в результаті синтезу одержані розгалужені кополімери, полідисперсність яких є зазвичай нижчою [25].

При порівнянні молекулярних параметрів близьких за молекулярною масою лінійних ПАА та розгалужених кополімерів Д-ПАА n можна зробити висновок, що розмір макромолекулярних клубків лінійних ПАА в водному розчині більший за розмір макромолекул кополімерів (див. табл. 3.3 та табл. 3.4) На рис. 3.13 наведено залежність $R_g = f(M_w)$, яка підтверджує теоретичні передбачення, що розгалужені системи є більш компактними

полімерними структурами в порівнянні з їх лінійними аналогами [25]: розмір макромолекул кополімерів Д-ПААн (їх радіус R_g) завжди менший за розмір макромолекул поліакриламідіу близької молекулярної маси.

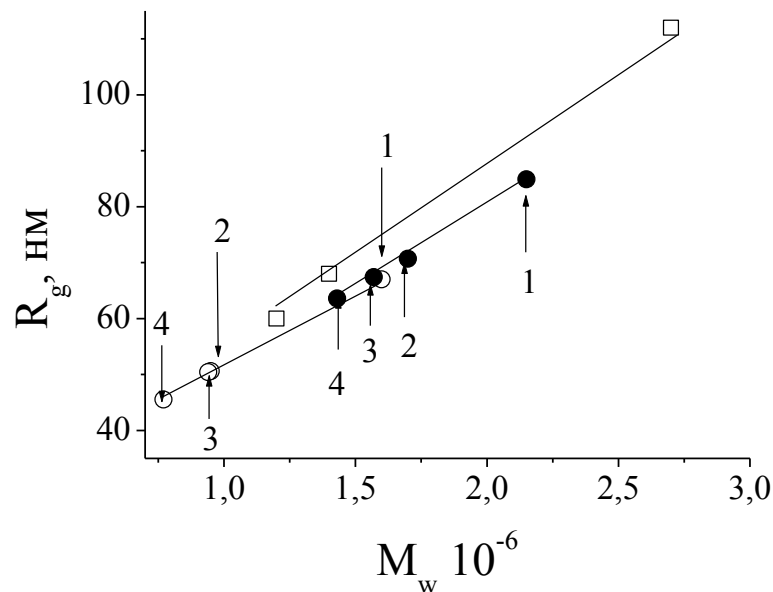


Рис. 3.13. Залежність гідродинамічного радіусу від молекулярної маси для кополімерів Д70-ПААн (●) Д20-ПААн (○) з $n = 5$ (1); 10 (2); 15 (3); 20(4) та лінійного ПАА (□).

3.2.2. Вплив архітектури розгалужених макромолекул на їх внутрішньомолекулярну структуру в розчині

Для розгалужених полімерних систем часто користуються поняттям компактності макромолекул, яку можна оцінити за параметром R_g^2/M_w (див. табл. 3.3). Чим більше значення R_g^2/M_w , тим менша компактність макромолекулярного клубка.

Як видно з табл. 3.3, для кополімерів з більшою молекулярною масою величини R_g більші. Проте значення R_g^2/M_w , які характеризують компактність макромолекули полімеру, не мають такої однозначної залежності. Наприклад, в серії кополімерів Д70-ПААн молекулярна маса змінюється від $1,6 \cdot 10^6$ до $0,94 \cdot 10^6$, тобто більше, ніж в півтора рази, а R_g^2/M_w при цьому змінюється досить слабо (в інтервалі $2,69 \cdot 10^6 - 2,81 \cdot 10^6$).

В теоретичних роботах показано, що компактність розгалужених полімерних систем, зокрема, сферичних полімерних щіток, є більшою в порівнянні з лінійними полімерами [3, 25] і залежить від відстані між щепленнями та конформації прищеплених ланцюгів [25]. На рис. 3.14 представлено залежність R_g^2/M_w від M_w для двох серій кополімерів.

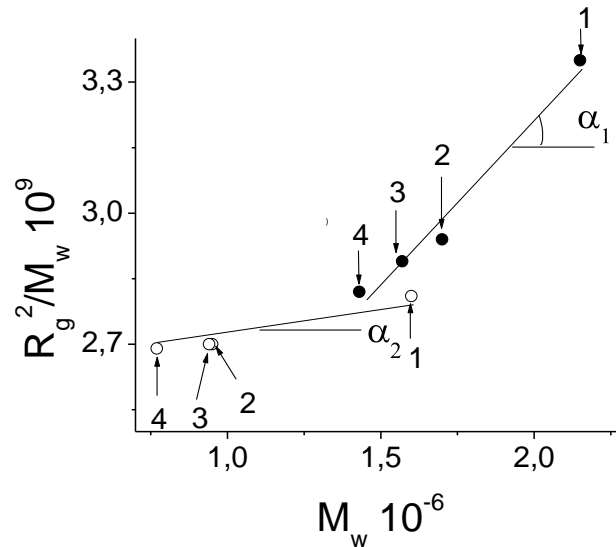


Рис.3.14. Залежність R_g^2/M_w від M_w для кополімерів Д70-ПААн (●) та Д20-ПААн (○) з $n=5$ (1); 10 (2); 15 (3); 20(4).

Як для систем Д20-ПААн, так і для Д70-ПААн компактність зростає зі збільшенням кількості прищеплених ланцюгів, проте для Д70-ПААн значення тангенса кута нахилу ($\text{tg}\alpha$) залежності $R_g^2/M_w = f(M_w)$ приблизно в чотири рази більше, ніж для систем Д20-ПААн. Так, для кополімерів серії Д70-ПААн $\text{tg}\alpha_1 = 0,76 \pm 0,06$, а для кополімерів Д20-ПААн $\text{tg}\alpha_2 = 0,15 \pm 0,02$, тобто зростання величини R_g^2/M_w зі збільшенням кількості прищеплених ланцюгів в серії Д20-ПААн відбувається повільніше.

В роботі [48] методом малокутового рентгенівського розсіювання показано, що для кополімеру Д20-ПАА6 (кополімеру із 6 прищепленими ланцюгами), конформація ПАА наближається до черв'якоподібної, а для Д70-ПАА6 – грибоподібної. Враховуючи результати роботи [48] це та одержані нами дані (табл.3.3.), можна зробити висновок, що на компактність макромолекулярного клубка кополімерів Д70-ПААн впливають 2 фактори –

конформація прищеплених ланцюгів та їх кількість, а для кополімерів серії Д20-ПАА n , очевидно, лише кількість.

Результати проведених нами досліджень добре узгоджуються з висновками, зробленими для теоретичної моделі сферичної полімерної щітки про фактори, які визначають компактність її макромолекулярної структури [25]. Збільшення кількості щеплень повинно приводити до зменшення відстані між ними, а значить, конформація прищеплених ланцюгів буде більш витягнутою, і компактність макромолекул при цьому буде збільшуватись. Як було встановлено, збільшення кількості прищеплених ПАА-ланцюгів в кополімерах обох серій (Д70-ПАА n та Д70-ПАА n) приводить до зростання компактності макромолекулярних клубків (див. рис. 3.14). Для кополімерів різних серій, що мають однакову кількість щеплень, відстань між щепленнями визначається розміром декстранового “ядра”, тобто для зразків Д70-ПАА n вона має бути більшою, ніж для зразків серії Д20-ПАА n , що також впливає на конформацію прищеплених ПАА ланцюгів.

Таким чином, архітектура розгалужених макромолекул визначає внутрішньомолекулярну структуру кополімерів у розчині. Зіркоподібні полімерні системи Д-ПАА n характеризуються більшою компактністю макромолекул в 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 n визначається відстанню між щепленнями та конформацією ПАА-ланцюгів.

3.3. Аніонні похідні розгалужених кополімерів Д-ПАА

Лужний гідроліз поліакриламідів є зручною модельною реакцією для вивчення хімічних перетворень макромолекул, а також простим та доступним способом синтезу частково гідролізованого полімеру. Особливості даної реакції добре відомі для лінійних макромолекул, зокрема,

поліакриламід [170]. Однак особливості процесу хімічної модифікації сполук складної хімічної будови, якими є прищеплені кополімери, практично не вивчено. Насамперед це стосується кополімерів з прищепленими поліакриламідними ланцюгами. Лужним гідролізом таких сполук можна синтезувати не лише поліелектроліти розгалуженої будови, але і отримати додаткову інформацію про внутрішньомолекулярну структуру вихідного неіоногенного кополімеру.

3.3.1. Одержання аніонних похідних та визначення ступеня гідролізу кополімерів Д-ПАА_n

Лужний гідроліз кополімерів Д-ПАА_n ($n = 5$ або 20) та лінійного поліакриламід (зразок ПАА2) проводили з використанням розчину NaOH при $T=323$ К. Час хімічної модифікації становив 7,5; 15; 30 та 60 хвилин.

Відомо, що на відміну від кислотного гідролізу, при лужному гідролізі не відбувається руйнування глікозидних зв'язків декстранової компоненти [170]. Крім того, в присутності луку гідролізована ПАА-компонента повинна існувати у вигляді натрієвої солі, що запобігає випаданню в осад гідролізованих кополімерів.

Проходження реакції гідролізу підтверджували методом ІЧ спектроскопії, а ступінь гідролізу (конверсії) визначали потенціометричним титруванням. В Додатку Г наведено ІЧ спектри гідролізованих зразків кополімерів Д-ПАА_n та ПАА (аніонних похідних полімерів), а віднесення характеристичних смуг коливань приведено в табл. 3.5 [154, 155].

Таблиця 3.5

Характеристичні смуги коливань для зразків ПАА та Д-ПААп

| Положення смуги, см^{-1} | Відповідне коливання |
|-----------------------------------|----------------------|
| 3325-3420 | Зв'язана вода |
| 3175-3185 | ν N-H |
| 2925-2945 | ν C-H |
| 1645-1665 | Amid I асоційований |
| 1595-1605 | Amid II асоційований |

На Рис. 3.15, як приклад, представлений ІЧ спектр кополімеру Д20-ПАА20 до та після гідролізу (в неіонній та іонній формах).

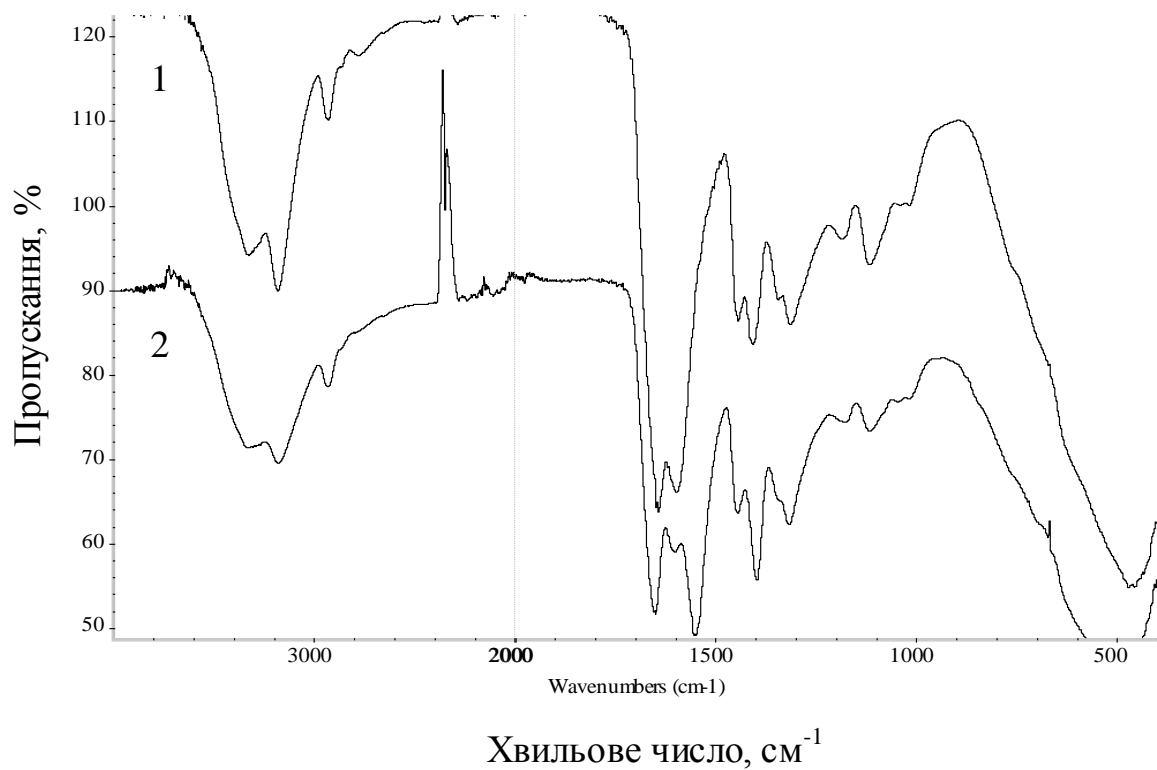


Рис. 3.15. ІЧ спектр кополімеру Д20-ПАА20 до гідролізу (1) та гідролізованого протягом 60 хв. (2).

Як видно, спектр гідролізованого та вихідного зразка кардинально відрізняється лише в області Амід 1 ($1650 - 1660 \text{ cm}^{-1}$, валентні коливання $\text{C}=\text{O}$) та Амід 2 (1615 cm^{-1} , деформаційні коливання NH) [154, 155, 161], де знаходяться характеристичні смуги коливань функціональних груп ПАА-компоненти кополімеру. При лужному гідролізі амідні групи ПАА-ланцюга можуть перетворюватися в карбоксилатні, що на ІЧ спектрі проявляється в зменшенні інтенсивності смуги коливань при 1615 cm^{-1} (Амід 2) та появою нової смуги при 1540 cm^{-1} , яка відповідає коливанням карбоксилат іону (COO^-).

Час гідролізу впливає на ступінь конверсії неіоногенних полімерних зразків. Динаміку змін в області спектру, де проявляються коливання функціональних груп прищеплених ПАА-ланцюгів, представлено на рис. 3.16 для зразка Д70-ПАА20. Проходження процесу гідролізу зразків неіонних кополімерів Д-ПААл підтверджується появою на ІЧ спектрах смуги в області $1545-1555 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{асим}} \text{COO}^-$), помітним посиленням інтенсивності коливань при 1440 cm^{-1} ($\nu_{\text{сим}} \text{COO}^-$), а також зменшенням інтенсивності коливань в області Амід 2 (1615 cm^{-1}). Збільшення часу гідролізу приводить до зміни інтенсивності відповідних смуг на ІЧ спектрах, що є результатом зменшення кількості амідних груп та підвищення кількості карбоксилатних груп, які з'являються внаслідок перетворень амідних груп ПАА-ланцюгів в карбоксилатні при гідролізі.

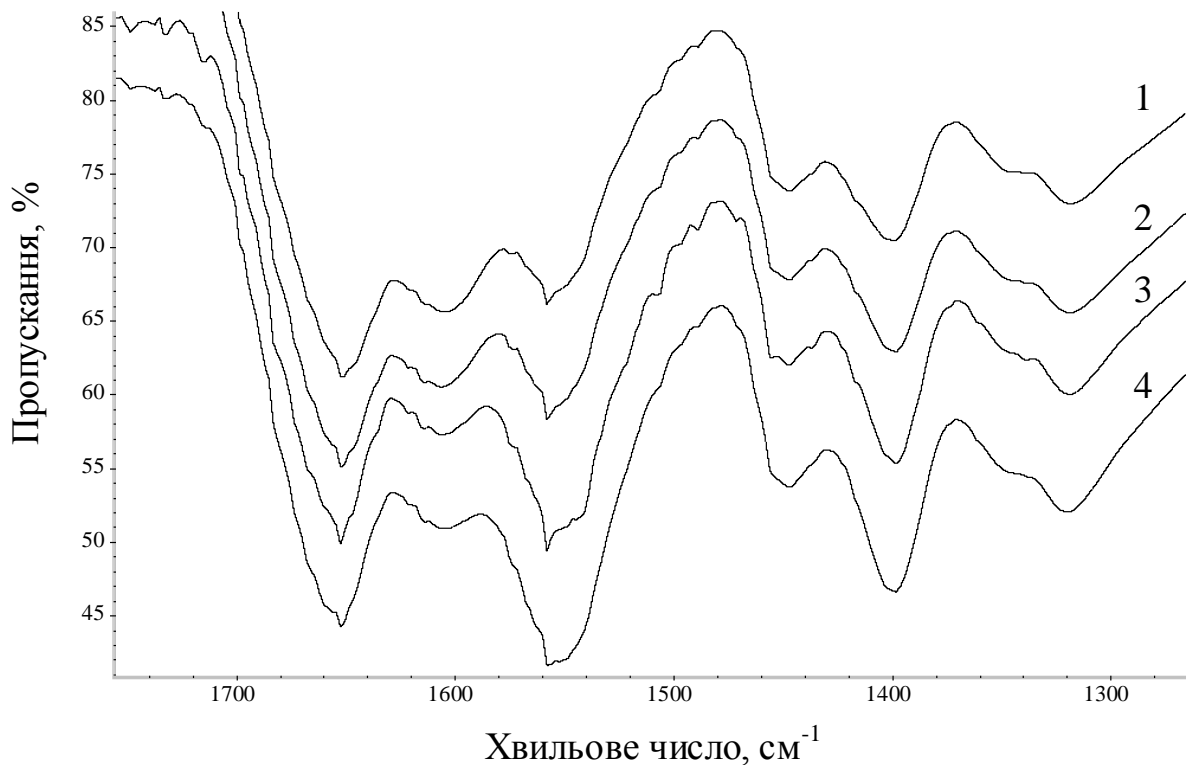


Рис. 3.16. ІЧ спектри для гідролізованих зразків кополімеру Д70-ПАА20.

$\tau_{\text{гідр}} = 7,5$ (1), 15 (2), 30 (3) та 60 (4) хв.

Для визначення кількості іоногенних груп на ПАА-ланцюгах, що утворилися в процесі гідролізу, проводили потенціометричне титрування розчинів гідролізованих зразків в Na^+ -формі розчином HCl ($C = 0,2$ моль/л) до рН 2.0, а потім розчином NaOH ($C = 0,2$ моль/л) до рН 11.0 (Розділ 2). За залежностями $\sigma = f(\text{pH})$ для вихідних та гідролізованих зразків Д-ПАА n та лінійного ПАА знаходили граничні значення $\sigma_{\text{гр}}$, які відповідають загальній кількості відповідних іоногенних груп, та розраховували ступінь гідролізу (А) (табл. 3.6)

Для всіх кополімерів Д-ПАА n вже при часі гідролізу 7,5 хв. досягаються досить високі ступені перетворення. Поява негативного заряду на прищеплених ланцюгах кополімерів призводить до сповільнення процесу полімер-аналогічних перетворень внаслідок електростатичних перешкод для проникнення гідроксил-іонів до непрореагованих амідних груп. Як приклад, на рис. 3.17 наведено залежність конверсії кополімеру Д20-ПАА5 від часу гідролізу. Високі ступені перетворення досягаються вже на перших хвиликах

процесу, в подальшому гідроліз сповільнюється. Аналогічні залежності характерні для всіх досліджених кополімерів, а динаміка процесу гідролізу для лінійного ПАА має інший характер (див. рис. 3.17).

Таблиця 3.6.

**Ступінь гідролізу кополімерів Д20-ПАА_n, Д70-ПАА_n та ПАА
при різному часі проведення реакції**

| Зразок | A, % | | | |
|---------------------------|------|----|----|----|
| | 7.5 | 15 | 30 | 60 |
| <i>Час гідролізу, хв.</i> | | | | |
| 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 |

Значення ступенів конверсії для лінійного ПАА при однаковому з кополімерами часі гідролізу є суттєво меншими. Процес гідролізу ПАА відбувається більш повільно в порівнянні з розгалуженим зразком Д70-ПАА20, причому залежність ступеня конверсії(A) від часу гідролізу не виходить на насичення.

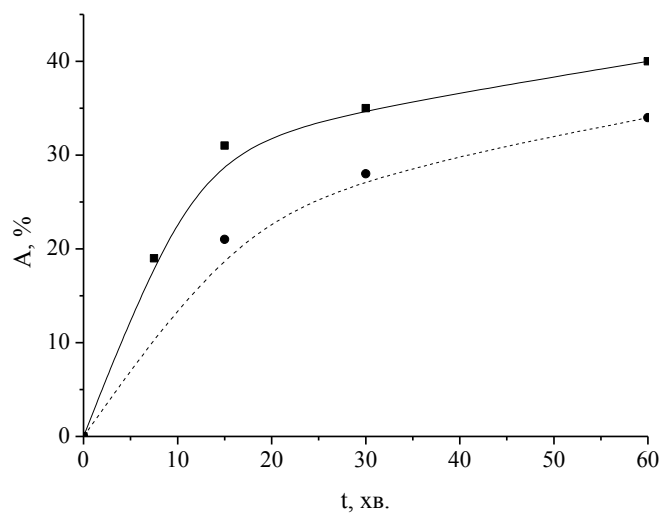


Рис. 3.17. Залежність ступеня гідролізу A від часу перебігу реакції для Д20-ПАА5 (■) та ПАА (●).

Це може бути пов'язано з різною внутрішньомолекулярною структурою розгалужених та лінійних макромолекул в розчині як на початку реакції гідролізу, так і в його процесі. Макромолекули лінійного ПАА у розчині мають конформацію статистичного клубка. При виникненні негативного заряду на полімерному ланцюзі така конформація забезпечує поступове розгортання макромолекулярного клубка та доступність непрореагованих амідних груп для гідролізуючого агента.

Розгалужена архітектура макромолекул Д-ПАА n забезпечує значну відмінність в конформації прищеплених ПАА-ланцюгів у порівнянні з лінійним поліакриламідом. Поява заряду на досить витягнутих ПАА-ланцюгах (“черв’якоподібних” та “грибоподібних”) приводить до практично повного їх розгортання на перших стадіях гідролізу. Той факт, що ступені конверсії зразків Д-ПАА n є значно вищими в порівнянні з лінійним ПАА, може бути обумовлено вищою локальною концентрацією здатних до модифікації функціональних груп в макромолекулах розгалуженої архітектури.

Порівняння ступенів конверсії розгалужених кополімерів двох серій показало, що зразки Д20-ПАА20 та Д70-ПАА20 при часі гідролізу 60 хв. мають більші значення A в порівнянні з кополімерами Д20-ПАА5 та Д70-ПАА5, що також зумовлено підвищенням локальної концентрації функціональних груп при збільшенні кількості щеплень.

Таким чином, вищі ступені гідролізу прищеплених кополімерів у порівнянні з лінійним поліакриламідом при однаковому часі полімер-аналогічних перетворень пов'язані з особливостями архітектури макромолекул таких полімерів, що забезпечує більш високу локальну концентрацію функціональних груп, здатних до конверсії.

3.3.2. Гідродинамічні характеристики розгалужених кополімерів Д-ПААп в неіонній та іонній формах

Відомо, що властивості розчинів полімерів, зокрема їх в'язкість, можуть характеризувати сам полімер [171]. Одним з найпростіших методів дослідження макромолекул в розчині є віскозиметрія, яка дозволяє провести порівняльний аналіз поведінки кополімерів обох серій Д-ПААп в широкому концентраційному інтервалі.

На рис. 3.18, як приклад, наведено концентраційні залежності приведеної в'язкості для кополімеру Д70-ПАА5 у неіонній та іонній формах.

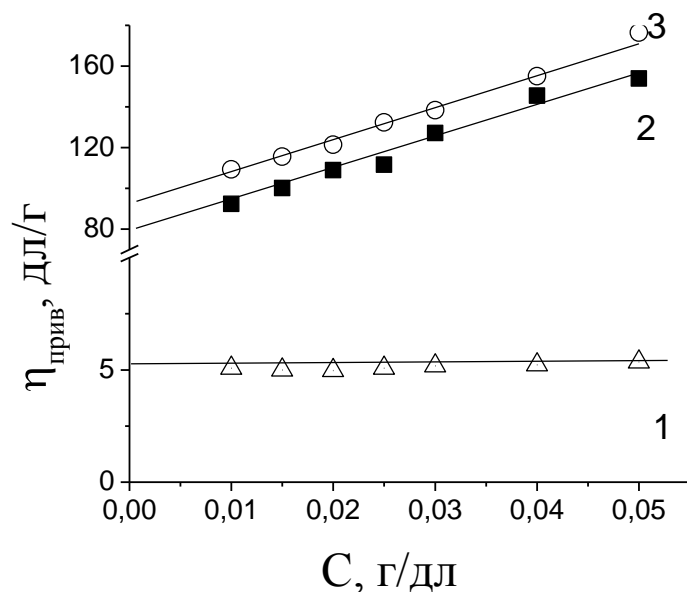


Рис. 3.18. Концентраційна залежність $\eta_{\text{прив.}}$ для кополімеру Д70-ПАА5 у неіонній (1) та іонній (2,3) формах. $\tau_{\text{гидр}} = 7,5$ (2) та 30 (3) хв.

Концентраційна залежність $\eta_{\text{прив.}}$ для неіонгенного зразка має класичний вигляд. Для іоногенних зразків можна було б очікувати збільшення приведеної в'язкості при розведенні розчину, тобто наявності поліелектролітного ефекту, як це притаманне лінійним поліелектролітам [171-173]. Проте для аніонних похідних кополімерів Д-ПААп виявлено

різке зменшення приведеної в'язкості при розведенні розчину і відсутність поліелектролітного ефекту. Це може бути пояснено тим, що при наявності заряду на ПАА-ланцюгах зіркоподібні макромолекули Д-ПАА_n набувають максимально розгорнутої конформації, яка не змінюється при розведенні розчину. Наприклад, навіть при найменшому часі гідролізу кополімеру Д70-ПАА5 (7,5 хв.), при якому 27% амідних груп прогідролізовано, прищеплені ПАА ланцюги є вже сильно витягнутими.

В табл. 3.7 наведено значення характеристичної в'язкості розчинів негідролізованих та гідролізованих зразків Д-ПАА_n ($n = 5; 20$). Для іоногенних зразків реєструється суттєве збільшення значень $[\eta]$ в порівнянні з неіоногенними кополімерами, що може бути пов'язане як з розгорнутою конформацією макромолекул поліелектролітів в розчині, так і з імовірними зшиванням макромолекул в процесі гідролізу. Зшивання макромолекул ПАА було описано при кислотному гідролізі в [174]

Таблиця 3.7

Характеристична в'язкість кополімерів Д-ПАА_n при різному часі гідролізу

| Зразок | $[\eta]$, дл/г | | | | |
|-----------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Час гідролізу, хв. | | | | |
| | - | 7,5 | 15 | 30 | 60 |
| Д70-ПАА5 | 4,77 | 80,62 | 82,12 | 85,35 | 92,14 |
| Д70-ПАА20 | 2,50 | 81,08 | 82,67 | 85,76 | 88,15 |
| Д20-ПАА5 | 2,25 | 79,02 | 82,02 | 83,99 | 86,77 |
| Д20-ПАА20 | 1,52 | 62,28 | 63,76 | 65,81 | 67,07 |

Хроматографічний аналіз гідролізованих зразків з використанням LS детектора показав, що молекулярні маси кополімерів Д-ПАА_n практично не змінилися при гідролізі (тобто зшивання макромолекул не

відбувається), проте значення R_g збільшилися майже в три рази в порівнянні з вихідними неіоногенними зразками (хроматограми гідролізованих зразків представлені в Додатку Б), що свідчить про розгортання макромолекул. Необхідно зазначити, що як елюент використовували розчин NaNO_3 ($c=0,1$ моль/л) за методикою, що використовується для водорозчинних поліелектролітів, тобто електростатичний заряд на ланцюгах був частково екранованим, а значить розмір макромолекул в цьому експерименті є меншим за розмір у макроклубків у безсолевих розчинах, які досліджували методом віскозиметрії. За даними SEC-LS-Rf для гідролізованого зразка Д70-ПАА5 $M_w = 2,2 \cdot 10^6$; $R_g = 179$ нм (час гідролізу 7,5 хв.) та $M_w = 2,17 \cdot 10^6$; $R_g = 195$ нм (час гідролізу 60 хв.), тобто незначне збільшення R_g для зразків з мінімальним та максимальним часом гідролізу корелює з даними табл. 3.7, де наведено значення $[\eta]$ для зразків із різним часом гідролізу.

Таким чином, показано, що архітектура розгалужених кополімерів Д-ПАА залежить від кількості і довжини щеплень і визначає внутрішньомолекулярну структуру кополімерів у розчині. Зіркоподібні полімерні системи Д-ПАА характеризуються більшою компактністю макромолекул в 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 [175, 176].

Встановлено, що в процесі лужного гідролізу розгалужені кополімери Д-ПАА характеризуються вищими ступенями перетворення у порівнянні з лінійним ПАА [175]. 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.

За рахунок високої локальної концентрації функціональних груп розгалужені кополімери Д-ПАА є перспективними матеріалами, що можуть бути застосовані в сучасних технологічних процесах, зокрема як флокулянти та полімерні матриці з високою локальною концентрацією функціональних груп.

РОЗДІЛ 4

ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ РОЗГАЛУЖЕНИХ КОПОЛІМЕРІВ

4.1. Флокуляційна активність кополімерів Д-ПААл та їх аніонних похідних

Для регулювання стійкості дисперсних систем, зокрема інтенсифікації процесів очищення води від завислих речовин, широко використовують полімерні флокулянти. Невеликі добавки флокулянту (тисячні або мільйонні частки від маси твердої фази) істотно змінюють стабільність дисперсій. Флокуляційна здатність полімерів залежить від багатьох чинників: хімічної природи та молекулярної маси полімеру, його концентрації, наявності заряду на ланцюгах тощо [114, 115]. Перевагою синтетичних флокулянтів над іншими є можливість цілеспрямованого регулювання їх будови, варіювання молекулярної маси, природи і кількості функціональних груп на полімерному ланцюзі.

Всі реальні суспензії (природні, стічні, технологічні води та ін.) є полідисперсними системами. Тому в даній роботі використовувалась суспензія каоліну без фракціонування, яка є модельною полідисперсною системою з високим вмістом дрібної фракції. В присутності полімеру-флокулянту в такій системі можлива флокуляція за містковим механізмом та адсорбція малих часточок на полімерній молекулі.

4.1.1. Флокуляція дисперсій каоліну з низьким вмістом дисперсної фази в присутності неіонних кополімерфї Д-ПААл

Для моделювання процесів очистки води при водозаборі з природних водоймищ проведено дослідження флокуляції дисперсій каоліну з масовим

вмістом дисперсної частки 4 г/л кополімерами Д-ПААл та лінійним ПАА при різних концентраціях доданого полімеру-флокулянту. Флокуляційну активність полімерних зразків визначали за даними нефелометричних досліджень, оскільки при низькому вмісті дисперсної фази не можна зафіксувати чітку границю розподілу супернатант-осад в процесі флокуляції.

На рис. 4.1, 4.2 та 4.3 наведено залежності інтенсивності розсіювання світла (I) водною дисперсією каоліну від концентрації полімеру-флокулянту (лінійного ПАА або розгалужених кополімерів Д-ПААл обох серій). Розсіювання в системі каолін/флокулянт фіксували через 0; 5; 10 та 120 хв. після введення полімеру.

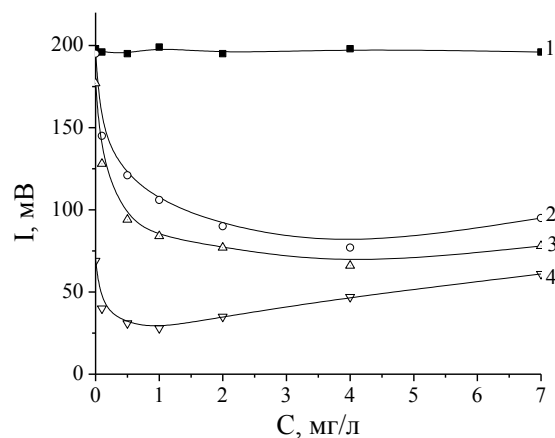


Рис. 4.1. Залежність інтенсивності розсіювання світла в системі каолін/ПАА від концентрації полімеру (час взаємодії 0 (1), 5 (2), 10 (3) та 120 (4) хв.).

Як видно з рис. 4.1, для системи каолін/лінійний ПАА навіть при найменших концентраціях полімеру реєструється зниження інтенсивності розсіювання світла вже через невеликий проміжок часу після початку взаємодії полімеру з дисперсними часточками каоліну. Це пов'язано з проходженням процесу флокуляції та осіданням утворених флокул. При концентрації ПАА до 1 мг/л збільшення часу взаємодії забезпечує більш різке зменшення I , тобто більш повну очистку системи від дисперсних часточок. Мінімальне розсіювання світла зареєстровано для системи каолін/ПАА в концентраційному інтервалі доданого полімеру 0,5-1 мг/л при

часі взаємодії між полімером та дисперсією 120 хв., і воно становить 15% від початкового значення.

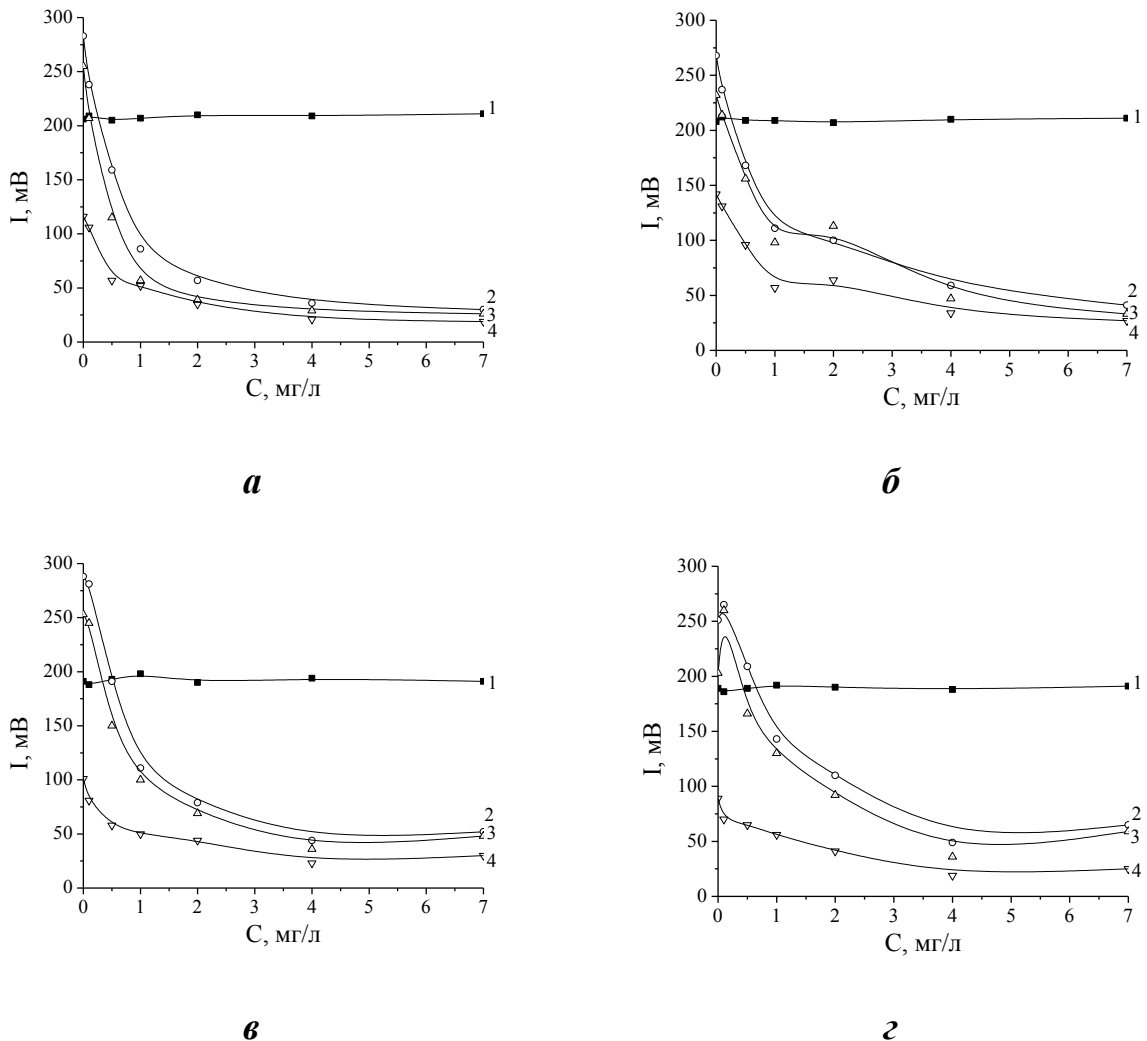


Рис. 4.2. Залежність інтенсивності розсіювання світла в системі каолін/Д70-ПАА n ($n=5$ (а); 10 (б); 15 (в) та 20 (г)) від концентрації доданого полімеру (час взаємодії 0 (1), 5 (2), 10 (3) та 120 (4) хв.).

Інтенсивність розсіювання світла для систем каолін/Д70-ПАА n та каолін/Д20-ПАА n при концентраціях $C_{\text{полім}} = 0,1-0,5$ мг/л на початкових стадіях взаємодії полімеру з дисперсною фазою (через 5-10 хв.) має вищі значення в порівнянні з системою каолін/ПАА (див. рис.4.1-4.3). Це свідчить, що в цьому випадку відбувається стабілізація дисперсії каоліну. Для лінійного ПАА стабілізації дисперсії каоліну не спостерігається незалежно від часу взаємодії та концентрації полімеру, однак на кривих (див. рис.4.1) присутній неглибокий мінімум ($t = 120$ хв., $C_{\text{полім}} = 1$ мг/л), що може свідчити

про можливе існування стабілізаційного ефекту при вищих концентраціях полімеру.

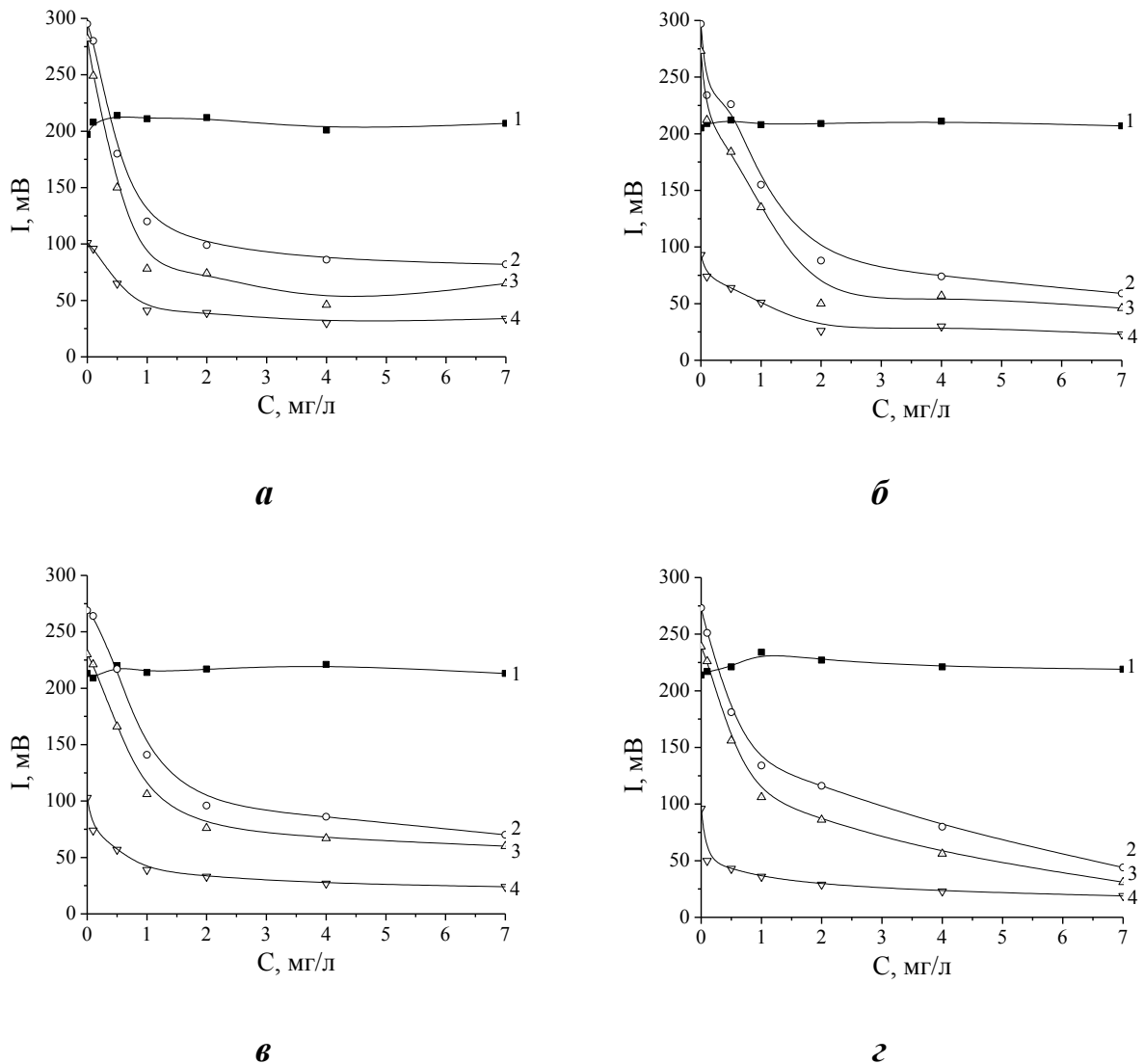


Рис. 4.3. Залежність інтенсивності розсіювання світла в системі каолін/Д20-ПААп ($n=5$ (а); 10 (б); 15 (в) та 20 (г)) від концентрації доданого полімеру (час взаємодії 0 (1), 5 (2), 10 (3) та 120 (4) хв.).

Для розгалужених кополімерів Д-ПААп при збільшенні концентрації ($C > 1$ мг/л) реєструється ефективно осадження дисперсії з досягненням мінімальних значень розсіювання світла при $C_{\text{полім}} = 4-7$ мг/л. Інтенсивність розсіювання світла після 120 хв. взаємодії між полімером-флокулянт та дисперсією каоліну в цьому концентраційному інтервалі становить близько 10% від початкової.

При порівнянні кополімерів серій Д70-ПАА n та Д20-ПАА n можна відмітити певні відмінності в проходженні процесу флокуляції. Для кополімерів Д20-ПАА n на початкових стадіях взаємодії флокулянту та часточок дисперсної фази в концентраційному інтервалі 0,5 – 4 мг/л спостерігається більш різке зменшення інтенсивності розсіювання світла при збільшенні концентрації полімеру, ніж для кополімерів Д70-ПАА n . Інтенсивність розсіювання світла, визначена через 120 хв. після початку взаємодії, набуває досить близьких значень для всіх синтезованих кополімерів.

Особливості внутрішньомолекулярної структури макромолекул кополімерів серій Д70-ПАА n та Д20-ПАА n проявляються саме на стадії утворення флокул, причому відмінності в поведінці кополімерів спостерігаються при невеликих концентрації кополімеру-флокулянту ($C_{\text{полім}} = 0,5-4$ мг/л). При $C_{\text{полім}} = 4$ мг/л реєструється більша різниця в інтенсивності розсіювання при часі взаємодії 5 та 120 хв. для кополімерів серії Д70-ПАА n в порівнянні з кополімерами Д20-ПАА n , для яких ці значення є близькими.

Отримані результати вказують на вплив особливостей внутрішньомолекулярної структури розгалужених кополімерів на процес флокулоутворення.

На мікрофотографіях (рис. 4.4) видно, що флокули, що утворилися при флокуляції суспензії під впливом кополімерів Д70-ПАА5 та Д70-ПАА10 є пухкими та великими за розміром, в той час як флокули в системах каолін/Д20-ПАА n , а також каолін/Д70-ПАА15 та каолін/Д70-ПАА20 характеризуються схожою мілкозернистою досить щільною структурою. Ці дані корелюють зі зміною компактності макроклубка кополімерів Д-ПАА n (див. Розд. 3). Для кополімерів Д70-ПАА5 та Д70-ПАА10 компактність макромолекул в розчині є найменшою, а для всіх інших кополімерів – близькою за значенням.

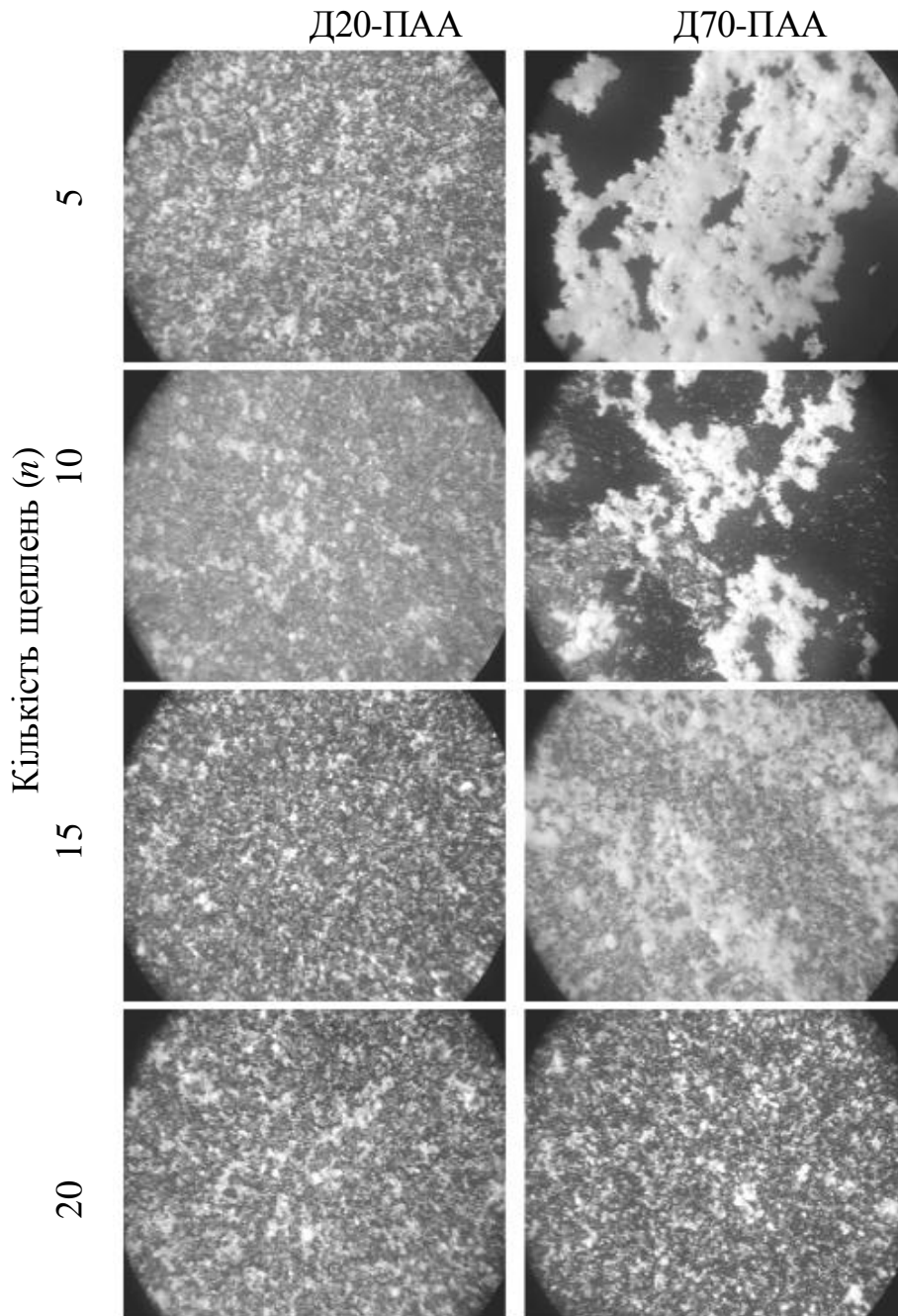


Рис. 4.4. Мікрофотографії флокул, що утворилися в системі каолін/Д-ПААл, після 20 хв. взаємодії ($C_{\text{полім}} = 2,5$ мг/л).

Таким чином, встановлено, що кополімери Д-ПААл проявляють високу флокулюючу активність щодо водних суспензій каоліну з низьким вмістом дисперсної фази [177]. Зважаючи на можливість стабілізації дисперсії при низьких концентраціях синтезованих розгалужених кополімерів Д-ПААл, необхідно в кожному окремому випадку визначати оптимальні концентрації полімеру-флокулянту для ефективного видалення часточок каоліну при флокуляції. При використанні оптимальних концентрацій кополімерів

очистка води від завислих мінеральних часточок є більш повною в порівнянні з лінійним ПАА.

4.1.2. Флокуляція дисперсій каоліну з високим вмістом дисперсної фази в присутності неіонних кополімерів Д-ПААи

Для моделювання процесу очистки технологічних вод з високим вмістом глинистих мінералів використовували полідисперсну суспензію каоліну з концентрацією дисперсної фази 30 г/л. Дослідження флокуляційної активності полімерів проводили в широкому концентраційному інтервалі полімеру-флокулянту ($C = 1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-2}$ г/дл). Для всіх досліджуваних систем спостерігалась чітка границя розділу супернатант/осад (рис. 4.5), тому для визначення параметрів процесу флокуляції полідисперсної суспензії каоліну одержували залежності висоти освітленого стовпа рідини над осадом дисперсії від часу. Як приклад, на рис. 4.6 наведено ці залежності для системи каолін/Д70-ПАА20. Такі залежності було отримано для всіх синтезованих кополімерів та лінійного ПАА2.

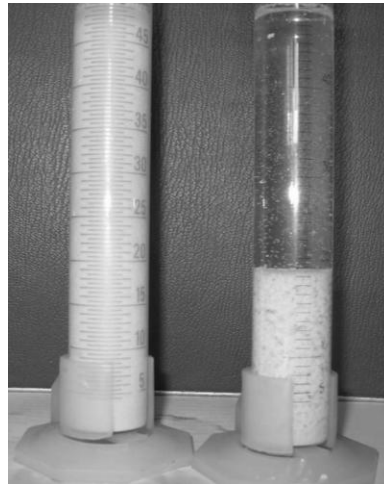


Рис. 4.5. Осадження суспензії каоліну через 1 хв. Лівий циліндр - без полімеру, правий циліндр - в присутності Д70-ПАА5 ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ г/дл).

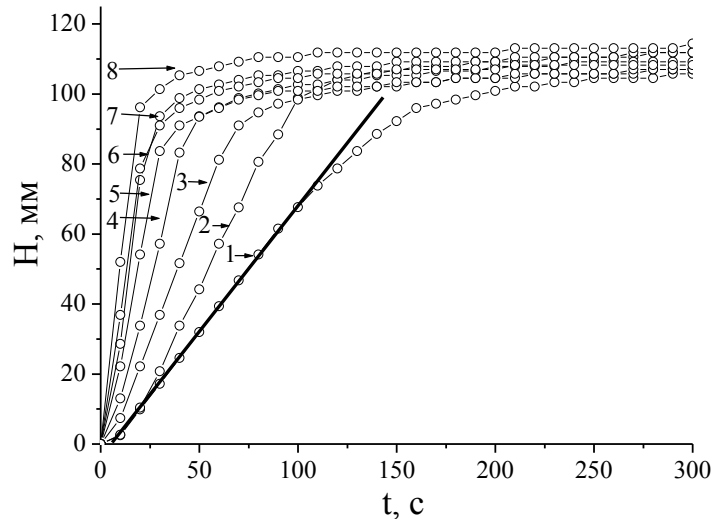


Рис. 4.6 Залежність висоти освітленого стовпа рідини над осадам каоліну від часу в системі без полімеру (1) та в присутності Д70-ПАА20 ($C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-5}$ (2); $5 \cdot 10^{-5}$ (3); $1 \cdot 10^{-4}$ (4); $5 \cdot 10^{-4}$ (5); $1 \cdot 10^{-3}$ (6); $5 \cdot 10^{-3}$ (7); $1 \cdot 10^{-2}$ (8) г/дл).

З отриманих кривих було одержано значення індукційного періоду (t_0), швидкості осадження дисперсії (V) та висоти осаду через 1 хв. після початку процесу флокуляції. При збільшенні концентрації полімеру швидкість осадження каолінової дисперсії зростає, причому при $C=1 \cdot 10^{-2}$ г/дл процес стає настільки швидким, що вкрай ускладнює його коректний аналіз.

Перша стадія флокуляції, яка характеризується значенням t_0 , відповідає процесу взаємодії макромолекул флокулянта з дисперсними часточками каоліну, а також утворенню первинних агрегатів. На цій стадії відбувається формування первинних флокул, які на другій стадії процесу флокуляції швидко осідають. На рис. 4.7 наведено концентраційну залежність індукційного періоду для кополімерів серії Д70-ПАА n . Значення t_0 зменшується зі збільшенням концентрації полімеру і досягає майже нульового значення при концентрації $5 \cdot 10^{-3}$ г/дл.

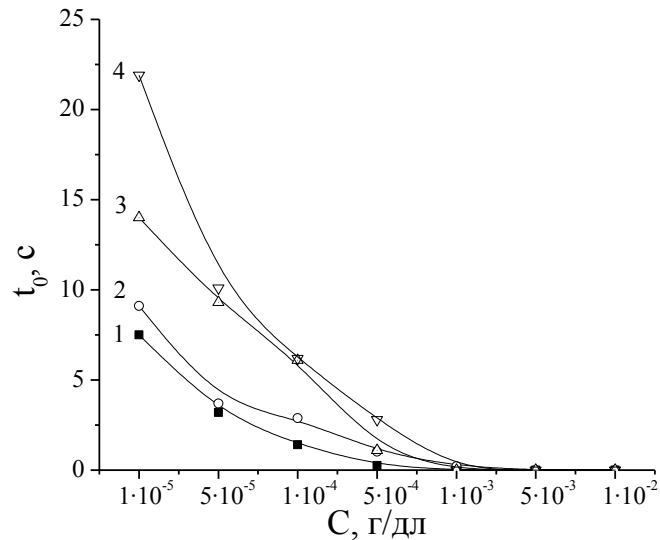


Рис. 4.7. Концентраційна залежність індукційного періоду флокуляції в присутності кополімерів Д70-ПАА5 (1), Д70-ПАА10 (2), Д70-ПАА15 (3) та Д70-ПАА20 (4).

Для кополімерів серії Д70-ПАА n спостерігається чітка залежність між величинами t_0 та розмірами макромолекул. При збільшенні радіуса інерції макромолекулярних клубків в розчині (R_g) індукційний період процесу флокуляції зменшується (див. табл.3.3 та рис. 4.7), тобто зв'язування часточок дисперсії макромолекулами флокулянту проходить швидше. Це узгоджується з уявленнями теорії Ла Мера щодо більшої ефективності полімерних флокулянтів з більшою молекулярною масою (більшим розміром макроклубка в розчині) при флокуляції мінеральних дисперсій [178].

Для кополімерів серії Д20-ПАА n значення t_0 також зменшуються при збільшенні концентрації, але при однаковій концентрації для полімерів цієї серії індукційні періоди мають близькі значення, а тому можна припустити, що для розгалужених полімерних систем, окрім розміру макромолекулярного клубка, суттєвий вплив спричинює структурний фактор. Компактність макромолекул (R_g^2/M_w) серії Д20-ПАА n є близькою, хоча величини R_g відрізняються (див. табл. 3.3.).

В табл. 4.1 наведено значення швидкості осадження дисперсії (друга стадія процесу флокуляції) в присутності кополімерів Д-ПААл та без полімеру.

Таблиця 4.1

**Швидкість осадження дисперсії каоліну в присутності кополімерів
Д-ПААл та без полімеру**

| С, г/дл | Д20- ПАА5 | Д20- ПАА10 | Д20- ПАА15 | Д20- ПАА20 | Д70- ПАА5 | Д70- ПАА10 | Д70- ПАА15 | Д70- ПАА20 |
|-------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| | V, мм/с | | | | | | | |
| - | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,73 | 0,72 |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | 1,17 | 0,88 | 0,96 | 1,04 | 0,75 | 1,1 | 1,09 | 0,98 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 1,48 | 1,09 | 0,98 | 1,48 | 0,94 | 1,31 | 1,45 | 1,38 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 2,34 | 1,48 | 1,3 | 2,46 | 2,45 | 1,72 | 1,72 | 1,55 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 2,71 | 1,95 | 2,08 | 2,86 | 4,34 | 3,24 | 3,12 | 2,61 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 3,12 | 2,92 | 2,86 | 3,2 | 7,14 | 3,92 | 3,31 | 3,18 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 3,94 | 2,95 | 3,64 | 5,2 | 10,33 | 4,29 | 3,81 | 3,9 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 5,12 | 3,12 | 4,18 | 6,15 | 10,91 | 4,55 | 6,76 | 4,18 |

Як видно з табл. 4.1, при концентрації полімеру $1 \cdot 10^{-2}$ г/дл швидкість осадження є дуже високою. При проведенні експерименту спостерігалось осідання флокул з ефектом “падаючого снігу”, отже аналіз швидкості осадження дисперсії при цій концентрації флокулянту може бути некоректним. Для визначення впливу внутрішньомолекулярної структури полімеру на його флокуляційну активність проводили аналіз параметрів флокуляції для зразків полімерів при $C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/дл, оскільки при даній концентрації ще спостерігається чітка границя між супернатантом та дисперсією, яка осідає, а швидкість осадження є досить високою.

Як видно з рис. 4.8, на якому представлено швидкості осадження дисперсії каоліну в присутності кополімерів двох серій Д-ПААл при концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ г/дл, всі представлені полімерні зразки проявляють високу флокуляційну активність, причому найбільш ефективним є зразок

Д70-ПАА5. Для кополімерів серії Д70-ПАА n при збільшенні кількості щеплень (величини n) швидкість осадження суспензії каоліну зменшується, а для кополімерів серії Д20-ПАА n залишається практично однаковою для всіх зразків.

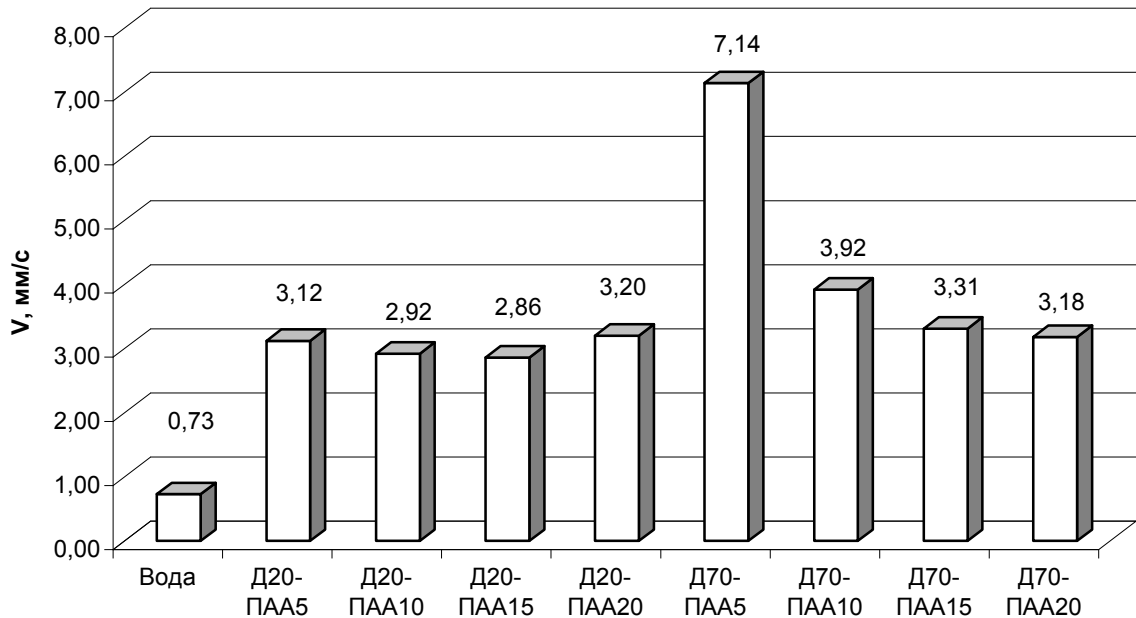


Рис. 4.8. Швидкість осадження суспензії каоліну під дією Д70-ПАА5
($C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3}$ г/дл).

Як було показано вище, параметр компактності макромолекул (R_g^2/M_w) для кополімерів Д70-ПАА15 та Д70-ПАА20, а також для всіх зразків серії Д20-ПАА є практично однаковим за величиною, незважаючи на значну відмінність у молекулярній масі (див. табл. 3.3.). Для цих кополімерів швидкість осадження дисперсії є досить близькою за значенням. В присутності кополімеру Д70-ПАА5 швидкість осадження суспензії зростає більше, ніж в 2,5 рази, причому розмір макромолекули збільшується лише в 1,2 рази. Але саме для цього зразка компактність макромолекули є найменшою.

Таким чином, порівняльний аналіз швидкості осадження дисперсії каоліну для полімерних зразків обох серій дозволяє зробити висновок, що на кінетичні параметри впливає не лише розмір макромолекули, але і його внутрішньомолекулярна структура. Залежність швидкості осадження

дисперсії каоліну від радіуса макромолекулярного клубка (Рис. 4.9) фактично нагадує залежність компактності макроклубка від молекулярної маси (Рис. 3.14).

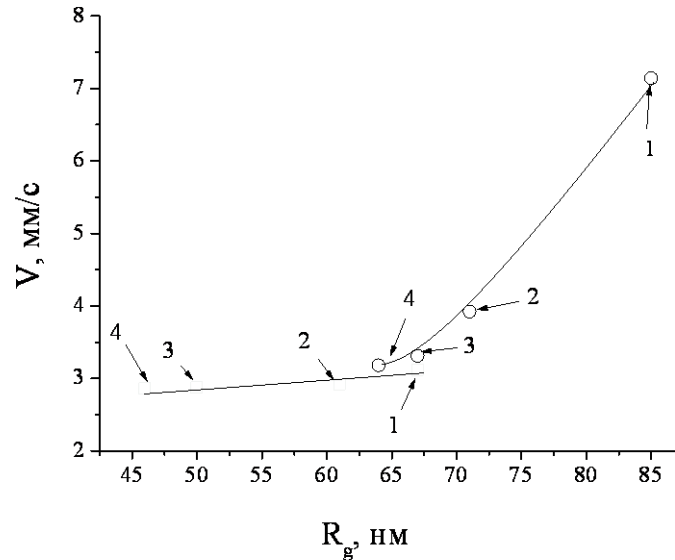


Рис. 4.9. Залежність швидкості осадження дисперсії каоліну від розміру макроклубка для кополімерів Д20-ПАА n (\square) та Д70-ПАА n (\circ) ($n=5$ (1); 10 (2); 15 (3) та 20 (4)). $C_{\text{полім}}=10^{-3}$ г/дл.

Внутрішньомолекулярна структура макромолекул синтезованих кополімерів повинна впливати і на інші параметри процесу флокуляції. Об'єм осаду, що утворився через певний проміжок часу (в наших експериментах $t = 1$ хв.), безпосередньо пов'язаний зі щільністю первинних флокул. На Рис. 4.10 представлена залежність щільності осаду (h) від радіуса макроклубка для всіх зразків полімерів. Залежності як для серії кополімерів Д20-ПАА, так і Д70-ПАА мають лінійний характер, причому ці залежності майже паралельні одна одній. Для кополімеру Д20-ПАА5 щільність осаду менша, ніж для Д70-ПАА15, проте розмір макромолекули у них однаковий (див. Табл.3.3). Отже, щільність осаду залежить не лише від розміру макромолекули флокулянта, але і від її внутрішньомолекулярної структури.

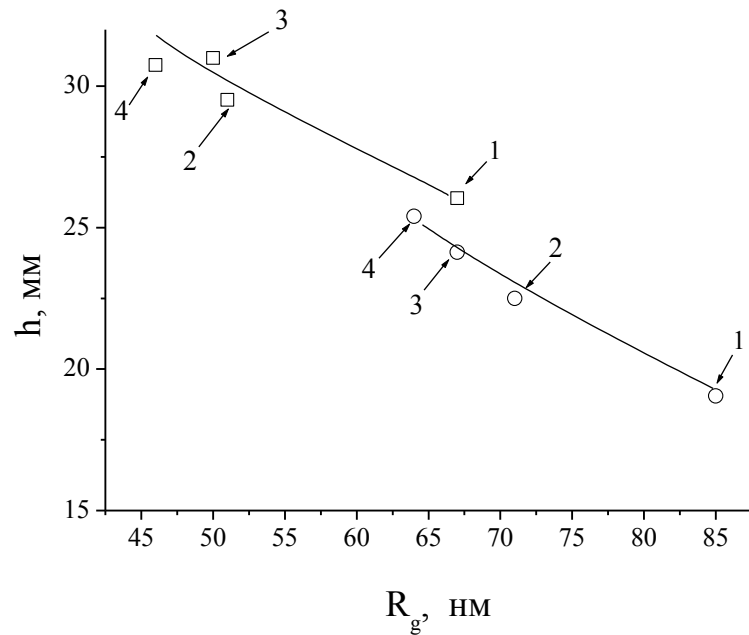


Рис. 4.10. Залежність щільності осаду від розміру макроклубка Д20-ПААп Д70-ПААп (○) та Д20-ПААп (□) ($n=5$ (1); 10 (2); 15 (3) та 20 (4)).

$$C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г/дл.}$$

В процесах очистки технічних вод від мінеральних часточок особливою проблемою є зв'язування та видалення найдрібнішої фракції дисперсії. Оцінити ступінь зв'язування часточок цієї фракції в процесі флокуляції можна за значенням оптичної густини супернатанту (D), яку ми визначали через 20 хвилин після початку взаємодії полімеру-флокулянту з дисперсією каоліну. Величини оптичної густини супернатанту при різній концентрації доданого полімеру наведено в табл. 4.2.

При вимірюванні оптичної густини супернатанту при осадженні дисперсії каоліну без додавання полімеру встановлено, що $D = 0,720$. В присутності синтезованих кополімерів відбувається флокуляція дисперсії каоліну і утворення осаду. Величина оптичної густини супернатанту для цих систем залежить від концентрації доданого флокулянту. При низьких концентраціях кополімерів оптична густина супернатанту має вищі значення в порівнянні з чистою дисперсією каоліну. Збільшення концентрації полімеру-флокулянту приводить до зниження значень D .

Оптична густина супернатанту для систем каолін/Д-ПАА n

| С, г/дл | Д20- ПАА5 | Д20- ПАА10 | Д20- ПАА15 | Д20- ПАА20 | Д70- ПАА5 | Д70- ПАА10 | Д70- ПАА15 | Д70- ПАА20 |
|-------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| | <i>D</i> | | | | | | | |
| $1 \cdot 10^{-5}$ | 1,190 | 0,888 | 1,062 | 0,815 | 1,012 | 1,133 | 0,908 | 1,280 |
| $5 \cdot 10^{-5}$ | 0,559 | 0,839 | 0,846 | 0,542 | 0,930 | 0,813 | 0,784 | 0,645 |
| $1 \cdot 10^{-4}$ | 0,331 | 0,614 | 0,764 | 0,385 | 0,54 | 0,463 | 0,521 | 0,517 |
| $5 \cdot 10^{-4}$ | 0,395 | 0,285 | 0,468 | 0,358 | 0,201 | 0,379 | 0,325 | 0,425 |
| $1 \cdot 10^{-3}$ | 0,246 | 0,225 | 0,283 | 0,229 | 0,079 | 0,211 | 0,200 | 0,261 |
| $5 \cdot 10^{-3}$ | 0,102 | 0,129 | 0,195 | 0,073 | 0,064 | 0,13 | 0,049 | 0,108 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,062 | 0,123 | 0,059 | 0,059 | 0,056 | 0,107 | 0,048 | 0,081 |

На рис. 4.11 наведено діаграму оптичної густини супернатанту при флокуляції каоліну під впливом кополімерів Д-ПАА n двох серій при концентрації полімеру $C = 1 \cdot 10^{-5}$ г/дл. Всі зразки кополімерів стабілізують дрібнодисперсну фракцію суспензії, при цьому для лінійного поліакриламідного такого ефекту не спостерігали.

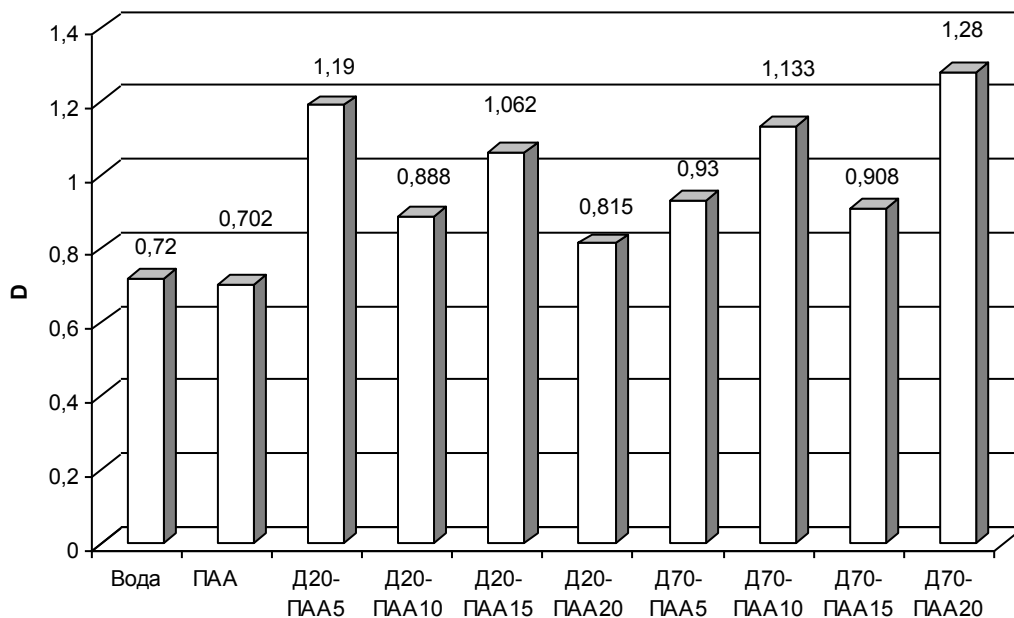


Рис. 4.11. Оптична густина супернатанту після осадження дисперсії каоліну.

$$C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ г/дл.}$$

Збільшення концентрації кополімерів Д-ПААл приводить до зникнення ефекту стабілізації високодисперсної фракції каоліну. Наприклад, при концентрації полімерів $C=1 \cdot 10^{-3}$ г/дл практично для всіх кополімерів значення оптичної густини супернатанту стають нижчими, ніж для лінійного ПАА (рис. 4.12). Найменше значення оптичної густини ($D=0,079$) було зареєстровано для кополімеру Д70-ПАА5, який водночас забезпечував і найвищу швидкість осідання суспензії каоліну (див. рис. 4.12).

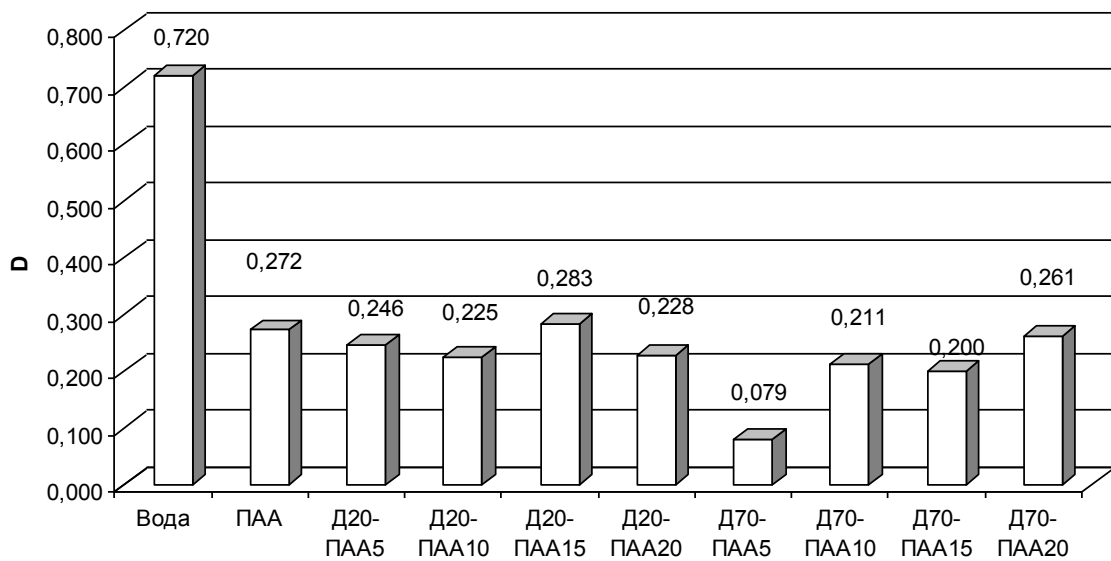


Рис. 4.12. Оптична густина супернатанту після осадження дисперсії каоліну.

$$C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ г/дл.}$$

При концентрації полімерів $C=1 \cdot 10^{-2}$ г/дл значення оптичної густини супернатанту при використанні всіх кополімерів як флокулюючих агентів для суспензії каоліну стають суттєво нижчими, ніж при використанні лінійного ПАА (рис. 4.13).

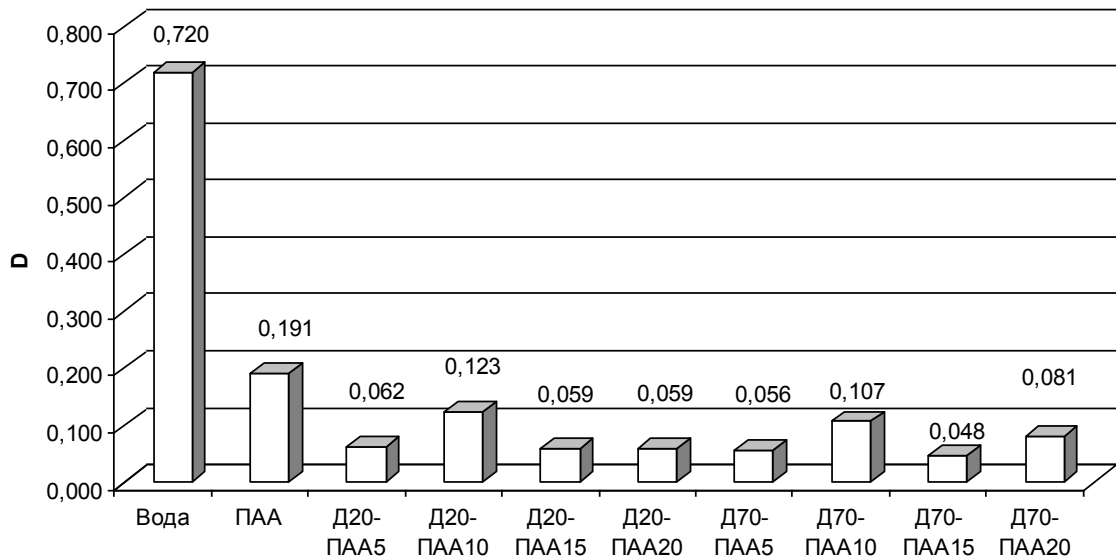


Рис. 4.13. Оптична густина супернатанту після осадження дисперсії каоліну.

$$C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ г/дл.}$$

Для встановлення впливу внутрішньомолекулярної структури полімеру на здатність зв'язувати найдрібніші часточки дисперсії каоліну було проведено аналіз залежності оптичної густини супернатанту від радіуса інерції макромолекулярного клубка двох серій кополімерів Д-ПАА n . На рис. 4.14 представлені залежності оптичної густини супернатанту від радіуса інерції макромолекулярного клубка. Ці залежності є лінійними, проте різними для серії Д20-ПАА n та Д70-ПАА n (мають різний нахил до осі абсцис). Найвищий ступінь освітлення забезпечує зразок Д70-ПАА5, у якого найбільший радіус і найменша компактність макромолекулярного клубка (див. Табл.3.3). Для зразків Д70-ПАА15 та Д70-ПАА20, а також для всіх кополімерів серії Д20-ПАА, для яких значення параметр компактності є близьким (див. Табл.3.3), оптична густина супернатанту є також близькою за величиною (Рис.4.14). Причому для зразків серії Д20-ПАА залежність $D=f(R_g)$ є практично паралельною осі абсцис.

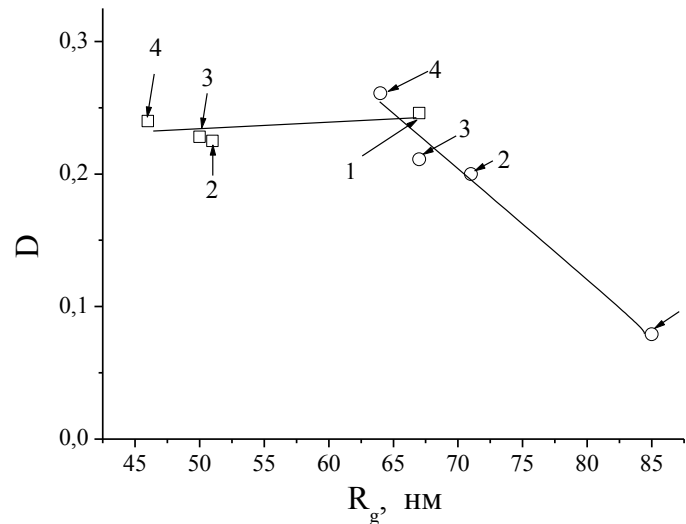


Рис.4.14. Залежність оптичної густини супернатанту від розмірів макроклубка кополімерів Д70-ПАА n (○) та Д20-ПАА n (□) ($n=5$ (1); 10 (2); 15 (3) та 20 (4)). $C_{\text{полім}}=1 \cdot 10^{-3}$ г/дл.

При збільшенні компактності макромолекули нівелюється вплив розміру макромолекули на ступінь освітлення супернатанту. Оптична густина супернатанту визначається ступенем зв'язування найдрібніших частинок полідисперсної дисперсії каоліну полімером-флокулянт, тобто доступністю функціональних груп в макромолекулі для такого зв'язування. В кополімерах серії Д70-ПАА n при збільшенні кількості прищеплених ланцюгів їх конформація змінюється від грибоподібної до чев'якоподібної, а в кополімерах серії Д20-ПАА n – конформація прищеплених ПАА-ланцюгів є чев'якоподібною для всієї серії кополімерів [175, 179]. Очевидно, що при максимально витягнутій конформації прищеплених ПАА-ланцюгів доступ найменших частинок дисперсії каоліну буде однаковим для кополімерів з близькою компактністю макромолекулярного клубка і не буде залежати від розміру макромолекули.

Таким чином, аналіз параметрів процесу флокуляції полідисперсної суспензії каоліну розгалуженими полімерами-флокулянтами показав, що на кінетику процесу флокуляції (а саме на швидкість осадження дисперсії і на компактність осаду) та на параметри освітлення супернатанту впливає не

лише розмір макромолекули полімеру-флокулянту, але і його внутрішньомолекулярна структура [180, 181]. Найбільшою флокуляційною активністю за всіма параметрами характеризуються розгалужені зразки з найменш компактною структурою макромолекули.

4.1.3. Флокуляція дисперсій каоліну з високим вмістом дисперсної фази в присутності аніонних похідних кополімерів Д-ПАА n

Як відомо, поверхня каоліну має негативний заряд. При флокуляції аніонними похідними лінійного ПАА та синтезованих розгалужених кополімерів на процес взаємодії макромолекул з часточками каоліну одночасно впливатимуть два фактори:

- збільшення розмірів макроклубків полімеру-флокулянту при розгортанні макромолекул внаслідок електростатичного відштовхування однойменно заряджених груп полімерного ланцюга;

- погіршення взаємодії макромолекул з поверхнею каоліну, пов'язане з наявністю негативного заряду на поверхні часточок каоліну та на полімерних ланцюгах гідролізованих зразків.

Ці фактори матимуть вплив як на швидкість осадження дисперсії, так і на ступінь освітлення супернатанту, причому вплив кожного з них для кополімерів може бути різним в залежності від структури та ступеня гідролізу.

В табл. 4.3 наведено значення швидкості осадження дисперсії каоліну під впливом аніонних похідних кополімерів-флокулянтів Д-ПАА n ($n=5$ або 20). Оскільки на процес флокуляції, як зазначено вище, впливають два фактори протилежної дії, залежності швидкості осадження дисперсії каоліну від концентрації полімеру, а також від ступеня гідролізу мають складний характер. Це може бути зумовлено відмінностями в конформації макромолекул в розчині.

**Швидкість осадження дисперсії каоліну в присутності аніонних похідних
ПАА та кополімерів Д-ПААп**

| Зразок | Час гідролізу, хв. | | | |
|-----------|---------------------------|-------|-------|-------|
| | 7,5 | 15 | 30 | 60 |
| | C=1·10 ⁻⁵ г/дл | | | |
| ПАА | - | 0,75 | 0,96 | 1,01 |
| Д70-ПАА5 | 0,91 | 0,94 | 0,97 | 0,98 |
| Д70-ПАА20 | 1,00 | 0,815 | 0,79 | 0,76 |
| Д20-ПАА5 | 1,10 | 1,00 | 1,00 | 0,98 |
| Д20-ПАА20 | 0,974 | 1,01 | 1,02 | 0,95 |
| | C=1·10 ⁻⁴ г/дл | | | |
| ПАА | - | 2,1 | 2,21 | 2,27 |
| Д70-ПАА5 | 2,21 | 2,23 | 3,37 | 3,78 |
| Д70-ПАА20 | 1,94 | 1,97 | 2,02 | 2,18 |
| Д20-ПАА5 | 1,63 | 1,76 | 2,46 | 2,71 |
| Д20-ПАА20 | 1,23 | 1,26 | 1,62 | 1,72 |
| | C=1·10 ⁻³ г/дл | | | |
| ПАА | - | 4,43 | 4,31 | 4,20 |
| Д70-ПАА5 | 9,84 | 10,21 | 10,50 | 10,90 |
| Д70-ПАА20 | 5,17 | 5,04 | 5,12 | 4,51 |
| Д20-ПАА5 | 4,50 | 4,39 | 4,67 | 4,84 |
| Д20-ПАА20 | 4,43 | 4,54 | 4,65 | 4,79 |
| | C=1·10 ⁻² г/дл | | | |
| ПАА | - | 10,40 | 10,20 | 10,14 |
| Д70-ПАА5 | 11,20 | 11,24 | 11,30 | 11,32 |
| Д70-ПАА20 | 10,40 | 10,80 | 11,20 | 11,34 |
| Д20-ПАА5 | 10,30 | 10,48 | 11,01 | 11,34 |
| Д20-ПАА20 | 9,84 | 10,10 | 10,80 | 10,89 |

Збільшення часу гідролізу приводить до підвищення концентрації карбоксилатних груп на поліакриламідних ланцюгах, проте ця залежність нелінійна (див. рис. 3.17). Як було показано при віскозиметричних дослідженнях гідролізованих розгалужених кополімерів Д-ПАА n (див. розд. 3), аніонні похідні кополімерів, одержані навіть при невеликому часі гідролізу, набувають розгорнутої конформації, яка при збільшенні часу гідролізу змінюється несуттєво. Це особливо характерно для зразків Д70-ПАА20, Д20-ПАА5, Д20-ПАА20, що мають близьку компактність макромолекул та “черв’якоподібну” конформацію прищеплених ПАА ланцюгів в неіонному стані.

Структурні відмінності макромолекул в розчині найбільш виразно проявляються при малих концентраціях полімеру-флокулянту ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ г/дл). Збільшення часу гідролізу для зразків Д70-ПАА20, Д20-ПАА5 та Д20-ПАА20 значно менше впливає на конформацію прищеплених ланцюгів, ніж для кополімеру Д70-ПАА5 та лінійного ПАА. Для цих зразків збільшення часу гідролізу, а значить і збільшення концентрації заряджених функціональних груп, приводить до значного розгортання макро клубків, внаслідок чого збільшується швидкість процесу флокуляції. Необхідно зазначити, що для зразка Д70-ПАА5, прищеплені ПАА-ланцюги якого мають “грибоподібну” конформацію в неіонному стані, збільшення кількості іонізованих функціональних груп приводить до поступового розгортання ланцюгів аналогічно тому, як це відбувається в лінійному ПАА, який в неіонному стані має конформацію статистичного клубка. Для зразків ПАА та Д70-ПАА5 при суперпозиції двох факторів (розміру макромолекул полімеру-флокулянту та електростатичного відштовхування між полімером та поверхнею каоліну) превалює розмірний фактор.

При більш високих концентраціях полімерів-флокулянтів осадження дисперсії каоліну проходить швидше при використанні аніонних похідних кополімерів Д-ПАА n , ніж лінійного ПАА (див. Табл. 4.3) Необхідно зазначити, що кополімер Д70-ПАА5 проявляє практично в усіх випадках

найвищу флокулюючу здатність. На рис. 4.15 наведено залежності швидкості осадження суспензії каоліну для гідролізованих зразків кополімерів Д-ПАА n при $C_{\text{полім}} = 10^{-3}$ г/дл. Як видно, для зразків Д70-ПАА20, Д20-ПАА5 та Д20-ПАА20 ці залежності практично співпадають, в той час як для Д70-ПАА5 значення швидкості осадження при однаковому часі гідролізу зразків суттєво вищі.

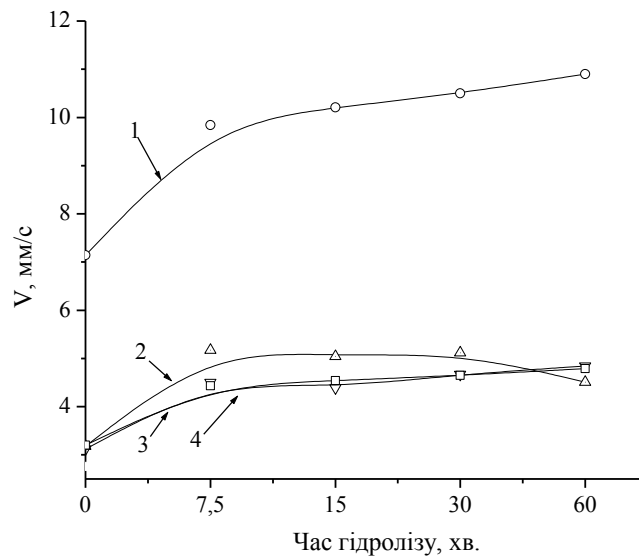


Рис. 4.15. Залежність швидкості осадження дисперсії каоліну від часу гідролізу кополімерів Д70-ПАА5 (1), Д70-ПАА20 (2), Д20-ПАА5 (3) та Д70-ПАА20 (4). $C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3}$ г/дл.

Таким чином, при дослідженні флокуляції дисперсії каоліну аніонними похідними кополімерів Д-ПАА n встановлено, що існує оптимальна концентрація доданого полімеру-флокулянту, а також його оптимальна внутрішньомолекулярна структура. Аніонний кополімер Д70-ПАА5 з довгими щепленнями, що розташовані менш щільно у порівнянні з іншими дослідженими розгалуженими кополімерами Д-ПАА n , є найбільш ефективним за швидкістю осадження дисперсії.

Для встановлення здатності аніонних похідних синтезованих кополімерів Д-ПАА n зв'язувати найдрібніші часточки дисперсії каоліну в процесі флокуляції визначали величини оптичної густини супернатанту після осадження дисперсії каоліну під впливом полімерів-флокулянтів (табл. 4.4).

**Значення оптичної густини супернатанту при осадженні дисперсії
каоліну в присутності аніонних похідних ПАА та кополімерів Д-ПААп**

| Зразок | Час гідролізу, хв. | | | |
|-----------|---------------------------|--------|-------|-------|
| | 7,5 | 15 | 30 | 60 |
| | C=1·10 ⁻⁵ г/дл | | | |
| ПАА | - | 1,140 | 1,186 | 1,287 |
| Д70-ПАА5 | 0,861 | 0,904 | 1,195 | 0,962 |
| Д70-ПАА20 | 1,399 | 1,195 | 1,080 | 0,879 |
| Д20-ПАА5 | 1,038 | 1,300 | 1,341 | 1,213 |
| Д20-ПАА20 | 1,056 | 0,989 | 0,963 | 0,645 |
| | C=1·10 ⁻⁴ г/дл | | | |
| ПАА | - | 0,515 | 0,732 | 0,990 |
| Д70-ПАА5 | 0,381 | 0,4285 | 0,379 | 0,397 |
| Д70-ПАА20 | 0,867 | 0,728 | 0,962 | 0,954 |
| Д20-ПАА5 | 0,815 | 0,781 | 0,731 | 0,631 |
| Д20-ПАА20 | 1,298 | 1,292 | 1,215 | 0,826 |
| | C=1·10 ⁻³ г/дл | | | |
| ПАА | - | 0,222 | 0,226 | 0,282 |
| Д70-ПАА5 | 0,164 | 0,180 | 0,206 | 0,216 |
| Д70-ПАА20 | 0,307 | 0,264 | 0,238 | 0,221 |
| Д20-ПАА5 | 0,312 | 0,316 | 0,337 | 0,220 |
| Д20-ПАА20 | 0,373 | 0,343 | 0,283 | 0,228 |
| | C=1·10 ⁻² г/дл | | | |
| ПАА | - | 0,227 | 0,215 | 0,240 |
| Д70-ПАА5 | 0,080 | 0,064 | 0,051 | 0,003 |
| Д70-ПАА20 | 0,147 | 0,143 | 0,144 | 0,158 |
| Д20-ПАА5 | 0,133 | 0,103 | 0,117 | 0,104 |
| Д20-ПАА20 | 0,179 | 0,178 | 0,182 | 0,199 |

Аналіз даних табл. 4.4 приводить до висновку, що при низьких концентраціях полімеру-флокулянту ($C \leq 1 \cdot 10^{-4}$ г/дл) вплив внутрішньо-молекулярної структури кополімерів на освітлення рідини над осадом дисперсії каоліну має складний характер. Проте при концентрації кополімерів $C = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ г/дл можна прослідкувати певну залежність ступеня освітлення супернатанту від вихідної структури макромолекул полімерів. При концентрації $C = 1 \cdot 10^{-3}$ г/дл залежності для кополімерів Д70-ПАА20, Д20-ПАА5 та Д20-ПАА20 мають екстремальний характер, в той час як для лінійного ПАА та кополімеру Д70-ПАА5 спостерігається поступове збільшення значення оптичної густини при збільшенні часу гідролізу, що свідчить про погіршення освітлення супернатанту (рис.4.16). Необхідно зазначити, що кополімер Д70-ПАА5 забезпечує найкраще видалення високодисперсної фракції каоліну при флокуляції при всіх ступенях гідролізу в порівнянні зі всіма досліджуваними зразками полімерів.

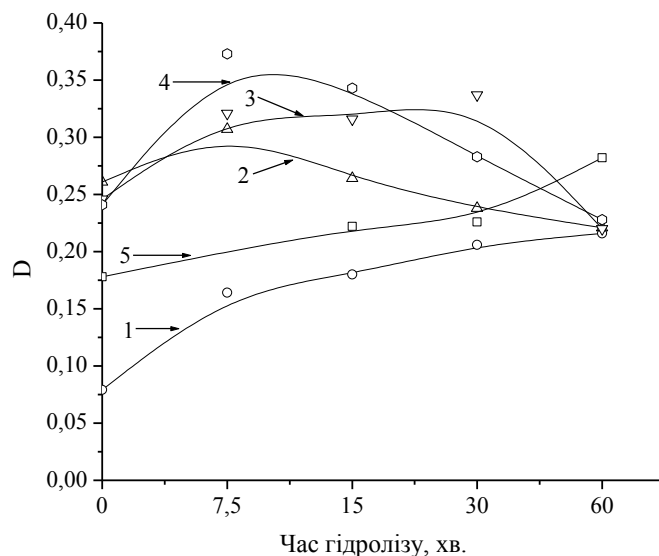


Рис. 4.16. Залежність оптичної густини супернатанту після осадження дисперсії каоліну від часу гідролізу кополімерів Д70-ПАА5 (1), Д70-ПАА20 (2), Д20-ПАА5 (3), Д20-ПАА20 (4) та ПАА (5). $C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3}$ г/дл.

При концентрації $C = 1 \cdot 10^{-2}$ г/дл аніонні похідні кополімерів Д-ПАА n освітлюють супернатант значно краще, ніж лінійний ПАА (рис. 4.17). При використанні як флокулянту полімерного зразка Д70-ПАА5, гідролізованого

протягом 60 хв., значення оптичної густини супернатанту відповідають значенням D для дистильованої води.

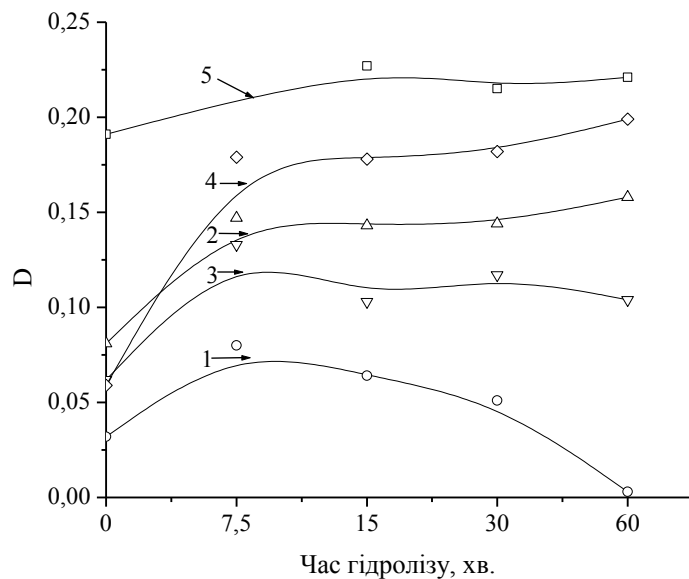


Рис. 4.17. Залежність оптичної густини супернатанту після осадження дисперсії каоліну від часу гідролізу кополімерів Д70-ПАА5 (1), Д70-ПАА20 (2), Д20-ПАА5 (3), Д20-ПАА20 (4) та ПАА (5). $C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-2}$ г/дл.

Таким чином, аніонні похідні розгалужених кополімерів Д-ПАА n забезпечують високу швидкість осадження суспензії каоліну при флокуляції та при оптимальних концентраціях високий ступінь освітлення супернатанту. Серед досліджених зразків найбільш ефективним є кополімер Д70-ПАА5 (60 хв. гідролізу). Для вирішення конкретних технологічних завдань можна підібрати кополімер-флокулянт Д-ПАА n (в неіонній або іонній формі), який внаслідок особливостей внутрішньомолекулярної структури макромолекул в розчині при певній концентрації забезпечить високу швидкість процесу флокуляції та найкраще освітлення супернатанту.

Всі досліджені розгалужені кополімери Д-ПАА n проявляють високу флокулюючу активність, причому на відміну від лінійних полімерів [127], на параметри процесу флокуляції дисперсії каоліну (швидкість осадження дисперсії та ступінь освітлення супернатанту) впливає не лише розмір макромолекули розгалуженого полімеру-флокулянту, але і його

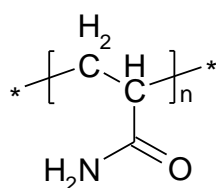
внутрішньомолекулярна структура. Найбільшою флокуляційною активністю за всіма параметрами характеризуються розгалужені зразки з найменш компактною структурою макромолекул.

4.1.4. Флокуляція Cu^{2+} -вмісних дисперсій каоліну в присутності синтезованих кополімерів Д-ПААл та їх аніонних похідних

Відомо, що технічні води - це складні полідисперсні системи, в яких крім твердих часточок присутні ще й розчинені солі важких металів (міді, кадмію, нікелю, свинцю, марганцю, інш.), які мають шкідливий вплив на довкілля [131, 159, 182].

Для дослідження можливості вилучення іонів важких металів в процесі флокуляції водних дисперсій було обрано мідь як метал, іони якого мають біологічну активність [183] Вміст іонів міді в водних системах не повинен перевищувати певних концентрацій [184]. При цьому відома висока активність іонів міді як центральних атомів комплексних сполук, що обумовлено наявністю та енергетичною доступністю незаповнених 4d-орбіталей.

Поліакриламід містить функціональні групи, здатні до комплексоутворення з іонами міді(II):



Дослідження можливості зв'язування функціональних груп синтезованих поліакриламідних флокулянтів з іонами Cu^{2+} , проводили порівнянням ІЧ спектрів вихідних зразків кополімерів та кополімерів після взаємодії з розчином сульфату міді (II). На рис. 4.18, як приклад, наведено ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА5 до та після взаємодії з іонами Cu^{2+} .

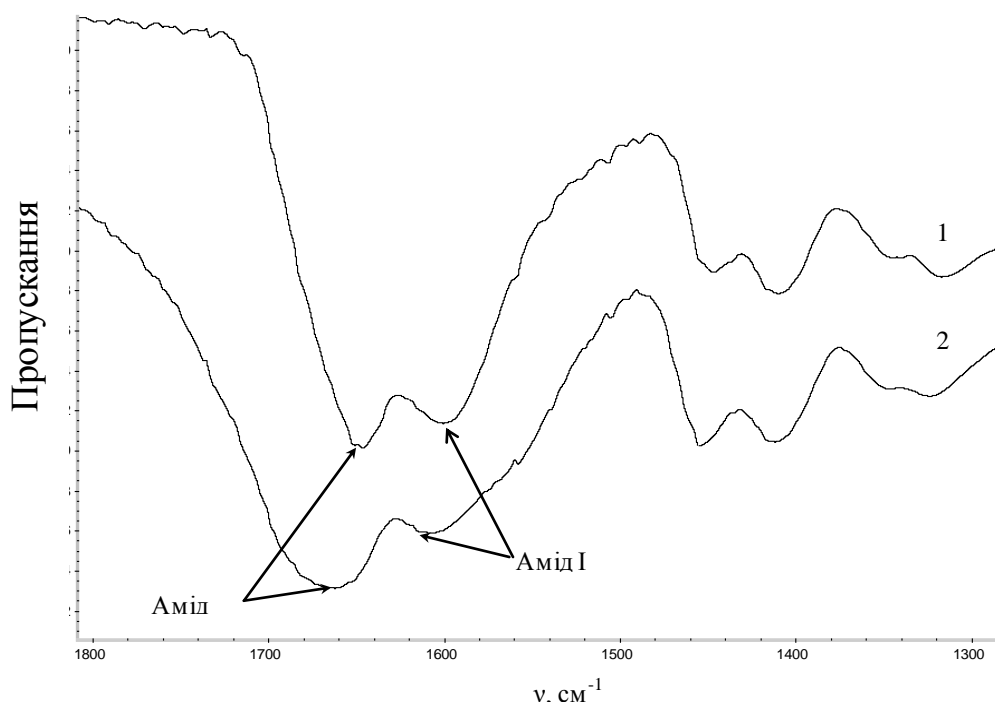


Рис. 4.18. Фрагменти ІЧ спектрів кополімеру Д70-ПАА5 (1) та його комплексу з іонами Cu^{2+} (2).

В ІЧ спектрах при переході від індивідуальних полімерів до продуктів їх взаємодії з сульфатом міді (II) спостерігається зсув комбінаційних смуг поглинання Амід I та Амід II. Такий зсув свідчить про зміну силової константи зв'язку $\text{C}=\text{O}$ та інтенсивності валентних коливань NHN , що, очевидно, обумовлено утворенням донорно-акцепторного зв'язку між карбамідною групою полімеру як ліганда та центральним атомом міді [161]. Таким чином, синтезовані кополімери здатні зв'язувати іони міді(II) в розчині.

Суспензія каоліну, що була використана як модельна дисперсія для дослідження флокуляційної активності синтезованих розгалужених поліакриламідів, в водному середовищі має негативний заряд на часточках. При взаємодії позитивно заряджених іонів Cu^{2+} з негативно зарядженою поверхнею дисперсії каоліну можливе електростатичне зв'язування іонів металу і вилучення їх з розчину при осадженні дисперсії.

На рис.4.19 наведено вміст іонів міді(II) за даними атомної абсорбції до взаємодії з каоліном та після осадження дисперсії, в тому числі внаслідок

флокуляції в присутності полімерів-флокулянтів (цифрами позначено концентрацію іонів міді(II) в розчині над осадом при флокуляції неіоногенними кополімерами Д-ПААл та ПАА). При осадженні дисперсії каоліну, що містить розчинені солі міді(II), відбувається зниження концентрації іонів міді(II), очевидно, внаслідок їх адсорбції на поверхні дисперсних часточок. “Залишкова” кількість міді може знаходитись у розчині у вигляді іонів або бути адсорбованою на дуже дрібних часточках дисперсії каоліну, що за час дослідження не осідають.

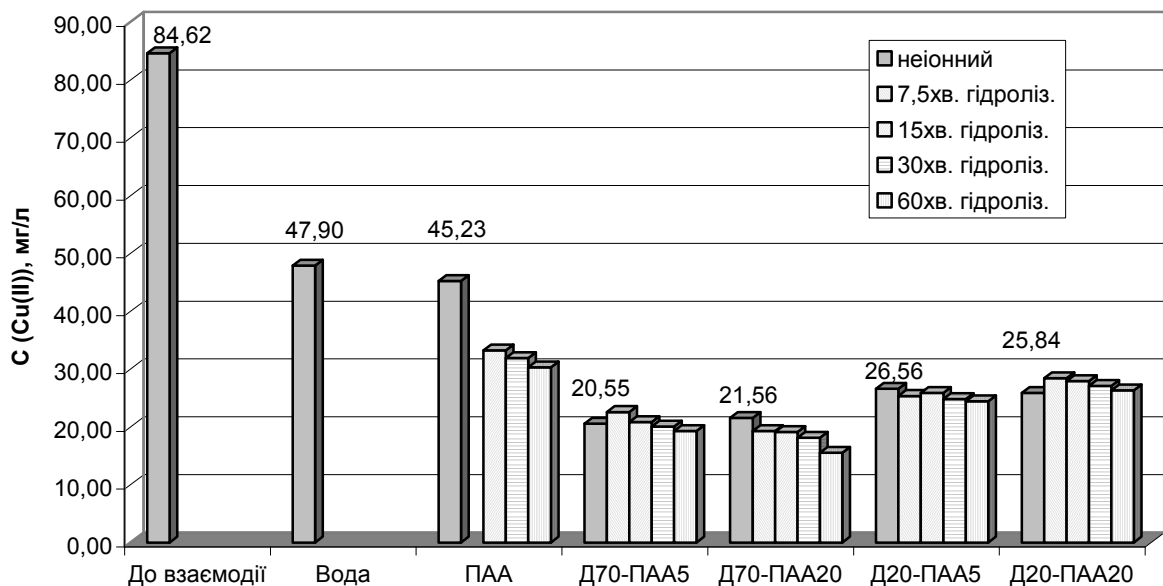


Рис.4.19. Вміст іонів Cu^{2+} в розчині до взаємодії з каоліном та після осадження системи каолін/ Cu^{2+} /полімер-флокулянт для неіоногенних та гідролізованих полімерів ($C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3}$ г/дл).

При флокуляції дисперсії каоліну в присутності лінійного ПАА ($C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3}$ г/л) спостерігається деяке зменшення вмісту іонів міді в порівнянні з вмістом міді в розчині після звичайного осідання каоліну (без полімеру-флокулянту). Використання розгалужених кополімерів Д-ПААл при таких же концентраціях дозволяє практично вдвічі зменшити вміст іонів міді в розчині в порівнянні з лінійним ПАА в процесі флокуляції (див. рис.4.19). Причому зразок Д70-ПАА5 має найкращі показники. Розгорнута конформація макромолекул Д70-ПАА5 забезпечує можливість взаємодії їх

функціональних груп з іонами Cu^{2+} , а також з дрібними часточками дисперсії каоліну. Таким чином, флокуляція мінеральної дисперсії в цьому випадку супроводжується покращенням вилучення іонів міді з водної фази.

Експериментально було встановлено, що використання розгалужених кополімерів Д-ПААл при концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ г/дл дозволяє вилучити приблизно на 10% відн. більше міді з розчину, ніж використання цих флокулянтів при концентрації $1 \cdot 10^{-2}$ г/дл. Це може бути пояснено тим, що збільшення концентрації полімеру-флокулянту, приводить до збільшення швидкості осадження дисперсії в процесі флокуляції, а значить, до зменшення часу взаємодії іонів Cu^{2+} з функціональними групами полімеру-флокулянту та з поверхнею часточок дисперсії каоліну.

Як видно з рис. 4.19, при осадженні каоліну видаляється більше 43% введеної в систему іонів міді (II). Додавання неіонного ПАА ($C_{\text{полім}} = 1 \cdot 10^{-3}$ г/дл) практично не змінює кількість видалених з системи іонів Cu^{2+} , в той час як використання розгалужених неіоногенних кополімерів Д-ПААл дозволяє зменшити вміст міді (II) вдвічі в порівнянні з лінійним ПАА при тих же концентраціях. Проте найбільш доцільним в процесах очистки глинистих дисперсій, що містять позитивно заряджені іони металів, може бути використання аніонних похідних полімерів-флокулянтів.

При застосуванні як флокулянтів гідролізованих зразків ПАА реєструється покращення видалення іонів Cu^{2+} з розчину при флокуляції дисперсії каоліну, причому чим більший ступінь гідролізу полімеру (більший час гідролізу зразка), тим вилучення повніше (див. Рис. 4.19). Аніонні похідні розгалужених кополімерів Д-ПААл забезпечують краще очищення розчину від іонів Cu^{2+} при флокуляції дисперсії каоліну, що може бути обумовлено підвищеною локальною концентрацією функціональних груп, здатних до зв'язування з іонами металу, в кополімерах в порівнянні з лінійним ПАА.

На рис. 4.20 наведено, як приклад, діаграму вмісту іонів міді (II) в супернатанті після флокуляції каоліну під дією аніонних похідних кополімеру Д70-ПАА5 з різним часом гідролізу при концентраціях полімеру-

флокулянту $1 \cdot 10^{-2}$ г/дл та $1 \cdot 10^{-3}$ г/дл. Для гідролізованих зразків Д-ПААл, як і для неіоногенних кополімерів, підвищення концентрації від $1 \cdot 10^{-3}$ г/дл до $1 \cdot 10^{-2}$ г/дл призводить до погіршення вилучення іонів Cu^{2+} з розчину. Отже при видаленні іонів Cu^{2+} з розчину при флокуляції дисперсії каоліну необхідно підбирати оптимальну концентрацію іоногенних кополімерів Д-ПААл.

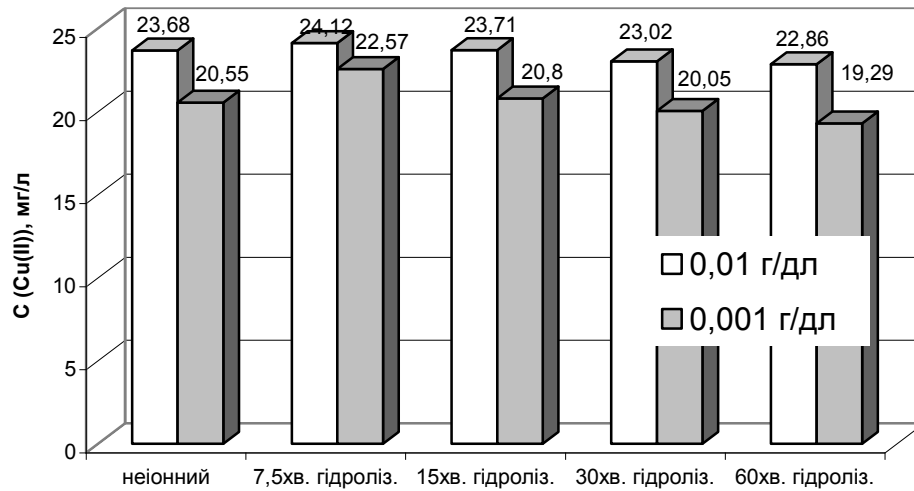


Рис. 4.20. Вміст іонів міді (II) в супернатанті після флокуляції Cu^{2+} -вмісної суспензії каоліну під дією кополімеру Д70-ПАА5 та його аніонних похідних.

Порівняння даних по видаленню іонів міді (II) з розчину при флокуляції Cu^{2+} -вмісної суспензії каоліну розгалуженими кополімерами Д-ПААл (див. рис. 4.19) дозволяє зробити висновок про те, що кополімери серії Д70-ПААл як в іонній, так і в неіонній формі є більш ефективними при очищенні Cu^{2+} -вмісних дисперсій каоліну, ніж серії Д20-ПААл. Це, очевидно, пов'язано з тим, що більша відстань між щепленнями в макромолекулах Д70-ПААл в порівнянні з Д20-ПААл забезпечує вищу доступність функціональних груп прищеплених ланцюгів як для іонів Cu^{2+} , так і для часточок вискодисперсної фракції каоліну з адсорбованими на їх поверхні іонами Cu^{2+} . Зразки аніонних похідних кополімерів Д70-ПАА20, що мають більшу кількість щеплень в порівнянні з Д70-ПАА5, а значить і вищу локальну концентрацію карбоксилатних груп, забезпечують і краще вилучення іонів міді (II) в процесі флокуляції.

Таким чином, використання як неіоногенних кополімерів Д-ПАА n , так і їх аніонних похідних дозволяє покращити видалення іонів міді в процесі флокуляції (при концентрації $C_{\text{полім}}=1 \cdot 10^{-3}$ г/дл в 1,25-2,25 рази). При застосуванні як флокулянта кополімеру Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 60 хв., можна втричі краще очистити розчин від іонів Cu^{2+} в порівнянні з іншими полімерними зразками, та вдвічі краще в порівнянні з аніонним лінійним поліакриламідом, який широко використовується як флокулянт в процесах водоочистки.

Враховуючи всі параметри процесу флокуляції при використанні синтезованих кополімерів, а саме швидкість осадження суспензії, величину оптичної густини супернатанту, залишковий вміст іонів міді (II) в супернатанті, можна стверджувати, що розгалужені кополімери Д-ПАА n є більш ефективними флокулянтами в порівнянні з їх лінійними аналогами. Для кожної конкретного технологічного завдання для досягнення найкращих результатів існує можливість підбору кополімеру-флокулянту з певною кількістю щеплень і фактором компактності.

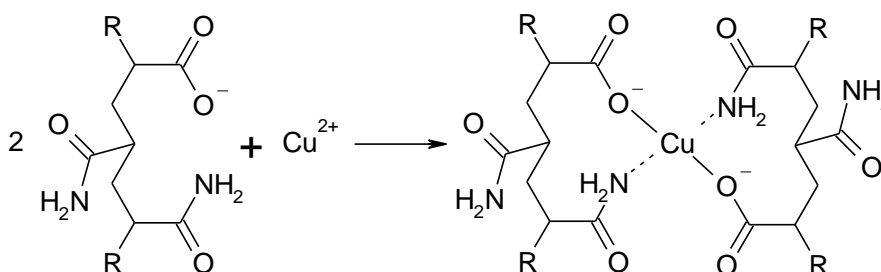
4.2. Зв'язування іонів металів аніонними похідними розгалужених кополімерів Д-ПАА n

Оскільки при дослідженні флокуляційної здатності розгалужених кополімерів Д-ПАА n було встановлено, що при флокуляції Cu^{2+} -вмісних дисперсій каоліну ці кополімери суттєво підвищують ступінь очищення системи від іонів міді (II) і є більш ефективними в порівнянні з лінійним ПАА, необхідно дослідити поведінку кополімерів в розчині CuSO_4 за відсутності мінеральних часточок.

Відомо, що аніонні похідні поліакриламідів можуть зв'язувати іони перехідних металів як внаслідок електростатичної взаємодії COO^- -груп полімерного ланцюга з позитивно зарядженими іонами металів, так і за рахунок донорно-акцепторної взаємодії вільних електронних пар атомів

кисню та азоту, що входять до складу карбамідних та карбоксилатних груп [158, 160, 185], з незаповненими 4d-орбіталями іонів металу.

При взаємодії водних розчинів аніонних похідних кополімерів Д-ПАА_n та лінійного ПАА з водним розчином сульфату міді (II) утворюється тверда фаза комплексної сполуки. Утворення нової фази може бути пов'язано як зі стисненням макромолекул за рахунок утворення інтрамолекулярних комплексів і відповідного зменшення їх гідрофільності, так і з утворенням інтермолекулярних комплексів за рахунок зшивання макромолекул через зв'язки з іонами 3d-металу [160, 185]:



На рис. 4.21 наведено ІЧ спектри кополімеру аніонного похідного Д20-ПАА5 (час гідролізу 7,5 хв.) та його комплексу з іонами міді (II), що дозволяє дослідити процес комплексоутворення в системі гідролізований кополімер/ Cu^{2+} .

ІЧ спектр системи гідролізований кополімер Д20-ПАА5/ Cu^{2+} характеризується (див. рис. 4.21):

- зсувом і посиленням інтенсивності смуги поглинання зв'язаної води з максимумом з 3338 до 3416 cm^{-1} , що може бути пов'язано з координацією води в аксіальних положеннях до атома міді;
- зсувом і посиленням інтенсивності смуги поглинання, обумовленої симетричними коливаннями ν N-H з 3173 до 3190 cm^{-1} , що свідчить про зменшення дипольного моменту зв'язку і може бути пов'язано зі зменшенням часткового δ -заряду на атомі азоту;
- посиленням інтенсивності смуги поглинання Амід I та її зсувом з 1650 до 1668 cm^{-1} ;

- посиленням інтенсивності смуги поглинання Амід II та її зсувом з 1594 до 1607 cm^{-1} ;
- помітним збільшенням інтенсивності смуги поглинання $\nu_{\text{сим}} \text{COO}^-$ при 1450 cm^{-1} ;
- зсувом смуги поглинання групи $\text{R-C(O)-R}'$ з 469 до 603 cm^{-1} .

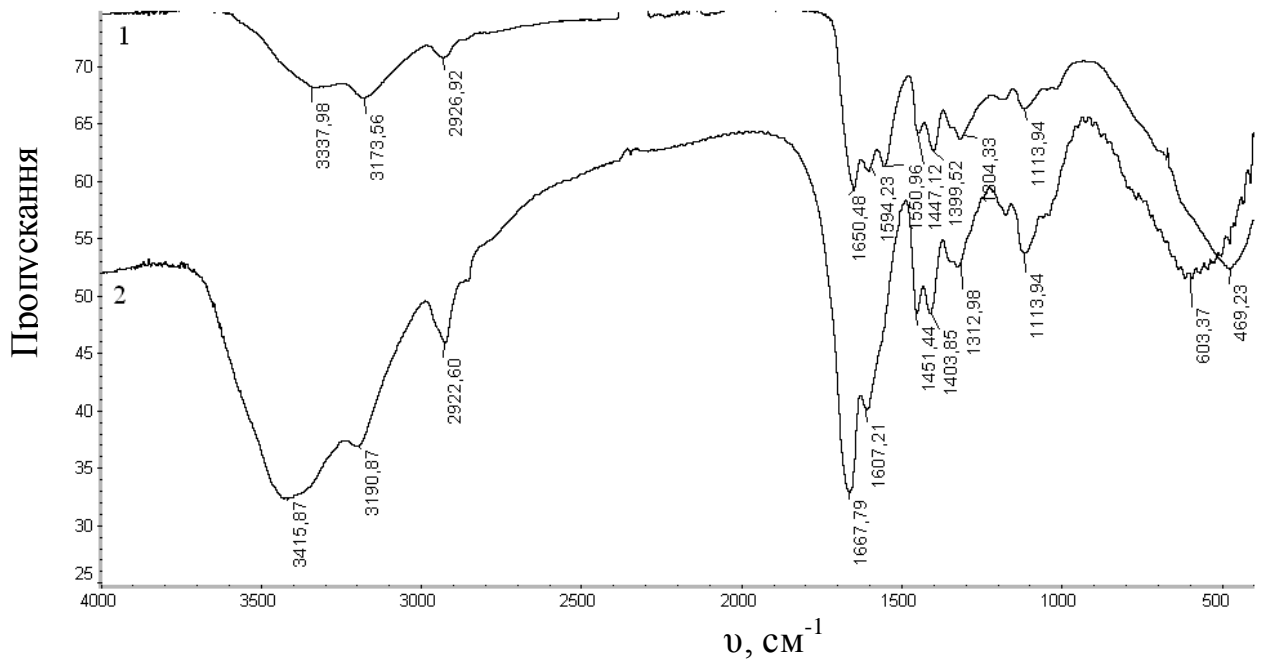


Рис. 4.21. ІЧ спектри гідролізованого кополімеру Д20-ПАА5, $\tau_{\text{гідр}} = 7,5$ хв. (1) та системи гідролізований кополімер Д20-ПАА5/ Cu^{2+} (2).

Такі зміни свідчать про утворення саме координаційної сполуки міді (II) з функціональними групами гідролізованого кополімеру Д20-ПАА5, в якій центральний атом металу-комплексуютьоворювача зв'язаний з карбоксильними та карбамідними групами полімеру, а також містить в аксіальних положеннях координовану воду.

Положення максимумів інтенсивності смуг поглинання комплексів кополімерів та зміна їх положення у порівнянні з вихідними лігандами наведено в Табл.4.5. ІЧ спектри комплексів наведено у Додатках Г.

Таблиця 4.5

**Положення максимумів інтенсивності смуг поглинання в системі
гідролізований кополімер Д-ПАА_n/Cu²⁺**

| Зразок | H ₂ O | Δ | ν N-H | Δ | Амід I | Δ | Амід II | Δ | R-C(O)-R' | Δ |
|--------------|------------------|-----|-------|----|--------|----|---------|---|-----------|-----|
| Д70-ПАА5 Г1* | 3381 | 65 | 3186 | 13 | 1663 | 9 | 1599 | 5 | 621 | 134 |
| Д70-ПАА5 Г2* | 3420 | 95 | 3195 | 21 | 1659 | 9 | 1607 | 4 | 534 | 52 |
| Д70-ПАА5 Г3* | 3416 | 87 | 3212 | 26 | 1663 | 9 | 1612 | 8 | 608 | 104 |
| Д70-ПАА5 Г4* | 3424 | 90 | 3191 | 17 | 1659 | 6 | 1598 | 4 | 512 | 36 |
| Д70-ПАА20 Г1 | 3403 | 70 | 3199 | 20 | 1662 | 14 | 1602 | 5 | 605 | 112 |
| Д70-ПАА20 Г2 | 3438 | 112 | 3193 | 12 | 1665 | 11 | 1599 | 3 | 584 | 92 |
| Д70-ПАА20 Г3 | 3435 | 130 | 3204 | 17 | 1665 | 11 | 1604 | 3 | 593 | 104 |
| Д70-ПАА20 Г4 | 3372 | 58 | 3205 | 26 | 1668 | 8 | 1593 | 2 | 608 | 118 |
| Д20-ПАА5 Г1 | 3392 | 58 | 3193 | 17 | 1663 | 8 | 1603 | 4 | 621 | 145 |
| Д20-ПАА5 Г2 | 3424 | 92 | 3202 | 32 | 1662 | 14 | 1613 | 8 | 556 | 70 |
| Д20-ПАА5 Г3 | 3389 | 55 | 3202 | 26 | 1665 | 14 | 1605 | 6 | 533 | 49 |
| Д20-ПАА5 Г4 | 3418 | 87 | 3202 | 29 | 1660 | 7 | 1605 | 4 | 486 | 13 |
| Д20-ПАА20 Г1 | 3415 | 87 | 3202 | 23 | 1660 | 15 | 1611 | 9 | 610 | 135 |
| Д20-ПАА20 Г2 | 3429 | 98 | 3202 | 21 | 1662 | 8 | 1613 | 8 | 544 | 59 |
| Д20-ПАА20 Г3 | 3392 | 58 | 3199 | 23 | 1665 | 14 | 1601 | 5 | 605 | 116 |
| Д20-ПАА20 Г4 | 3412 | 78 | 3199 | 21 | 1662 | 9 | 1602 | 6 | 605 | 98 |

Всі значення наведено в см⁻¹.

*Г1, Г2, Г3, Г4 означають продукти гідролізу протягом 7,5; 15; 30 та 60 хв., відповідно.

Для встановлення ефективності зв'язування іонів міді (II) аніонними похідними кополімерів Д-ПАА_n було проведено спектроскопічне дослідження вмісту іонів міді в розчині над осадом, який утворився після взаємодії CuSO₄ з полімером. Для дослідження було обрано кополімер Д70-ПАА5 з різним часом гідролізу. При взаємодії розчинів аніонних похідних

кополімерів Д70-ПАА5 з розчином сульфату міді (II) спостерігалось надзвичайно швидке утворення твердої фази як при додаванні розчину солі металу до розчину полімеру, так і при зворотному порядку додавання реагентів. При взаємодії неіоногенних зразків кополімерів Д-ПАА n з розчином CuSO_4 осад не утворювався.

На рис. 4.22, як приклад, наведено спектри поглинання в УФ та видимій області для розчину над осадом (декантанту), що утворився після взаємодії сульфату міді (II) та аніонних похідних кополімеру Д70-ПАА5. Для всіх гідролізованих зразків після взаємодії з іонами Cu^{2+} в розчині залишається певна кількість міді та полімеру, однак їх концентрація є незначною. Для вихідних розчинів в “холостих” дослідах встановлено, що значення інтенсивності поглинання розчину міді (II) при $\lambda=815$ нм становить близько 0,4, а для розчинів кополімерів вже при $\lambda=300$ нм сигнал занадто сильний для датчика.

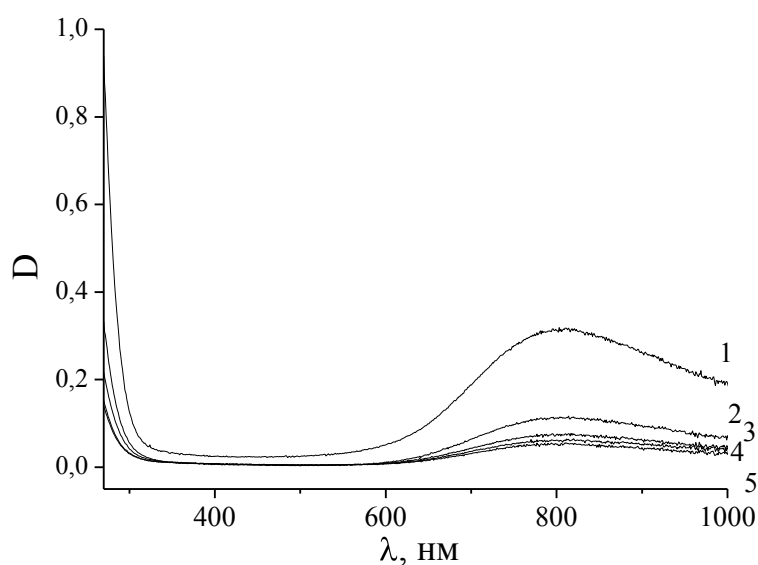


Рис. 4.22. Спектри вихідного розчину CuSO_4 (1) та декантанту після взаємодії CuSO_4 з аніонними похідними кополімеру Д70-ПАА5 ($\tau_{\text{гідроліз}} = 7,5$ (2); 15 (3); 30 (4) та 60 (5) хв.).

Збільшення кількості карбоксилатних груп на полімерному ланцюзі при збільшенні часу гідролізу приводить до кращого зв'язування іонів Cu^{2+} ,

що разом з осадом видаляються з розчину. Інтенсивність поглинання при $\lambda=815$ нм суттєво зменшується.

Таким чином, збільшення ступеня гідролізу при одержанні аніонних похідних розгалужених кополімерів забезпечує більш повне вилучення іонів Cu^{2+} з розчину. Відповідно до наведених даних можна зробити висновок про високу комплексоутворюючу здатність кополімерів Д-ПАА в аніонній формі, що обумовлює перспективність їх використання не тільки при очищенні технологічних вод від іонів металів, але і як носіїв металів-мікроелементів, нанореакторів та ін.

4.3. Створення металовмісних каталітичних наносистем з використанням розгалужених кополімерів Д-ПААл.

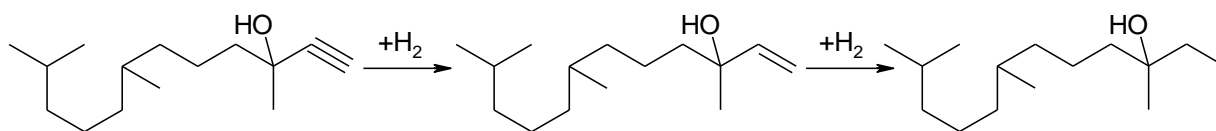
Ефективність нанесених гетерогенних каталізаторів визначається складом, структурою, розмірами та рівномірністю розподілу часточок активної фази на поверхні носія. Сучасним підходом при конструюванні металовмісних каталітичних наносистем є використання полімерних матриць з різними функціональними групами, що характеризуються певними кислотно-основними або донорно-акцепторними властивостями [158, 160, 185]. Висока локальна концентрація функціональних груп в розгалужених полімерах, а також можливість регулювання значної кількості параметрів при синтезі складних полімерних систем нелінійної будови дозволяє розглядати ці полімери як перспективні матеріали для нанотехнологій, зокрема як нанореактори для синтезу нових каталітичних систем.

В роботах [186, 187] було показано, що полімер-металічні комплекси на основі водорозчинних лінійних високомолекулярних сполук (наприклад, поліетиленгліколю, полівінілпірролідону, ін.) в багатьох випадках проявляють високу каталітичну активність. Проте каталітичні перетворення органічних сполук складної будови в присутності таких каталізаторів стерично утруднені, оскільки значна кількість активних центрів зосереджена

всередині полімерної матриці. Імобілізація полімер-металічних комплексів на неорганічних підкладках дозволила синтезувати нанесені каталітичні системи, що мали вищу каталітичну активність в порівнянні з вищезгаданими системами [186]. Як було показано [187], отримані за методикою [186] системи на основі полівінілпірідинних комплексів паладію на оксиді магнію виявились високоактивними в реакції гідрування модельної сполуки алілового спирту.

Селективне гідрування ацетиленових спиртів складної будови до олефінових спиртів є одним з найважливіших завдань органічного синтезу та використовується для одержання біологічно активних сполук. В роботі [186] було досліджено використання нетоксичних водорозчинних полімерів (поліетиленгліколю, полівінілпіролідону) при конструюванні нанесених паладієвих каталізаторів для селективного гідрування складного ацетиленового спирту 3,7,11-триметилдодецин-1-олу-3 (C_{15} -ин) до етиленового похідного, який є напівпродуктом при виробництві вітамінів А, Е та К.

Для перевірки можливості використання розгалужених водорозчинних кополімерів Д-ПААл при конструюванні нанесених каталізаторів було вибрано кополімер Д70-ПАА5, який в порівнянні з ПАА та зі всіма зразками розгалужених кополімерів Д-ПААл найкраще зв'язував іони металу у розчині (див. розд. 4.1.4), не випадаючи в осад. За методикою [156] було одержано нанокаталітичну систему Pd-Д70-ПАА5/ZnO, а також для порівняльних дослідів - системи Pd/ZnO та Pd-ПАА/ZnO, які були протестовані в модельній реакції, яка є характерною для даного типу каталізаторів. Дослідження каталітичної активності нанесених каталітичних систем проводили в реакції гідрування 3,7,11-триметилдодецин-1-олу-3 (C_{15} -ин) до 3,7,11-триметилдодеканола-3 (C_{15} -ан), що згідно хроматографічного аналізу проходить через утворення 3,7,11-триметилдодецен-1-олу-3 (C_{15} -ен):



Як видно з рис. 4.23, на якому наведено залежності швидкості гідрування 3,7,11-триметилдодеканолу-3 від часу проходження реакції в присутності нанесених каталітичних систем Pd-ПАА/ZnO та Pd-Д70-ПАА5/ZnO, швидкість реакції в перші 3-5 хв. різко зростає, досягаючи $W = 9,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л*с (для Pd-Д70-ПАА5/ZnO) та $W = 1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л*с (для Pd-ПАА/ZnO), а потім знижується до $0,01-0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л*с (Рис. 4. 23, криві 1 та 2), після чого процес перетворення C₁₅-ин в C₁₅-ан повністю завершується через 30 хв.

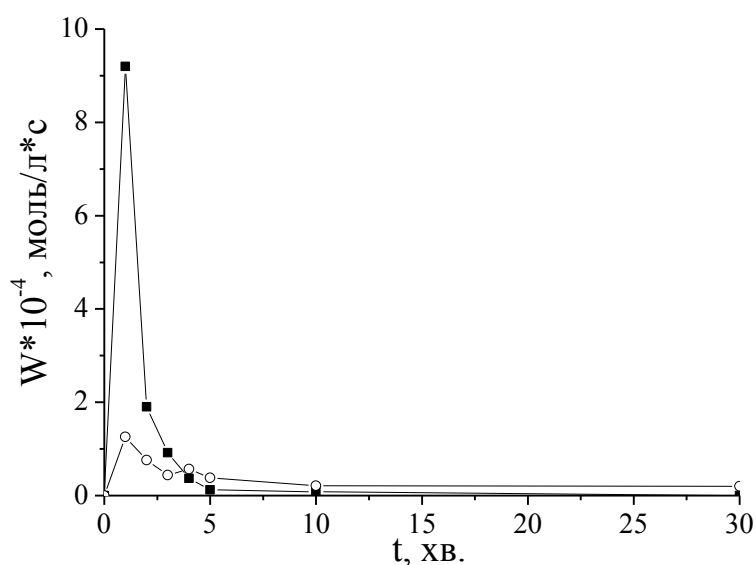


Рис. 4.23. Залежність швидкості реакції гідрування 3,7,11-триметилдодецин-1-олу-3 від часу проведення реакції для каталізаторів 1% Pd-Д70-ПАА5/ZnO (■) та 1% Pd-ПАА/ZnO (○). Умови: маса каталізатору – 0,05г; $T = 313\text{K}$;

$$P = 1 \text{ атм.}$$

Нанесений паладієвий каталізатор, при приготуванні якого використовували розгалужений кополімер Д70-ПАА5, виявився значно більш активним в порівнянні з каталізатором 1% Pd-ПАА/ZnO.

За даними електронної мікроскопії паладієві каталізатори, нанесені на оксид цинку, характеризуються зернистою структурою (рис. 4.24, а-в). Часточки паладію мають розмір 2-10 нм та досить рівномірно розподілені на поверхні носія тільки при використанні полімерної матриці (рис. 4.24, б,в). У випадку Pd/ZnO зерна каталізатору значно більші за розміром (рис. 4.24, а), причому деякі з них мають діаметр більший 100 нм та утворюють агрегати.

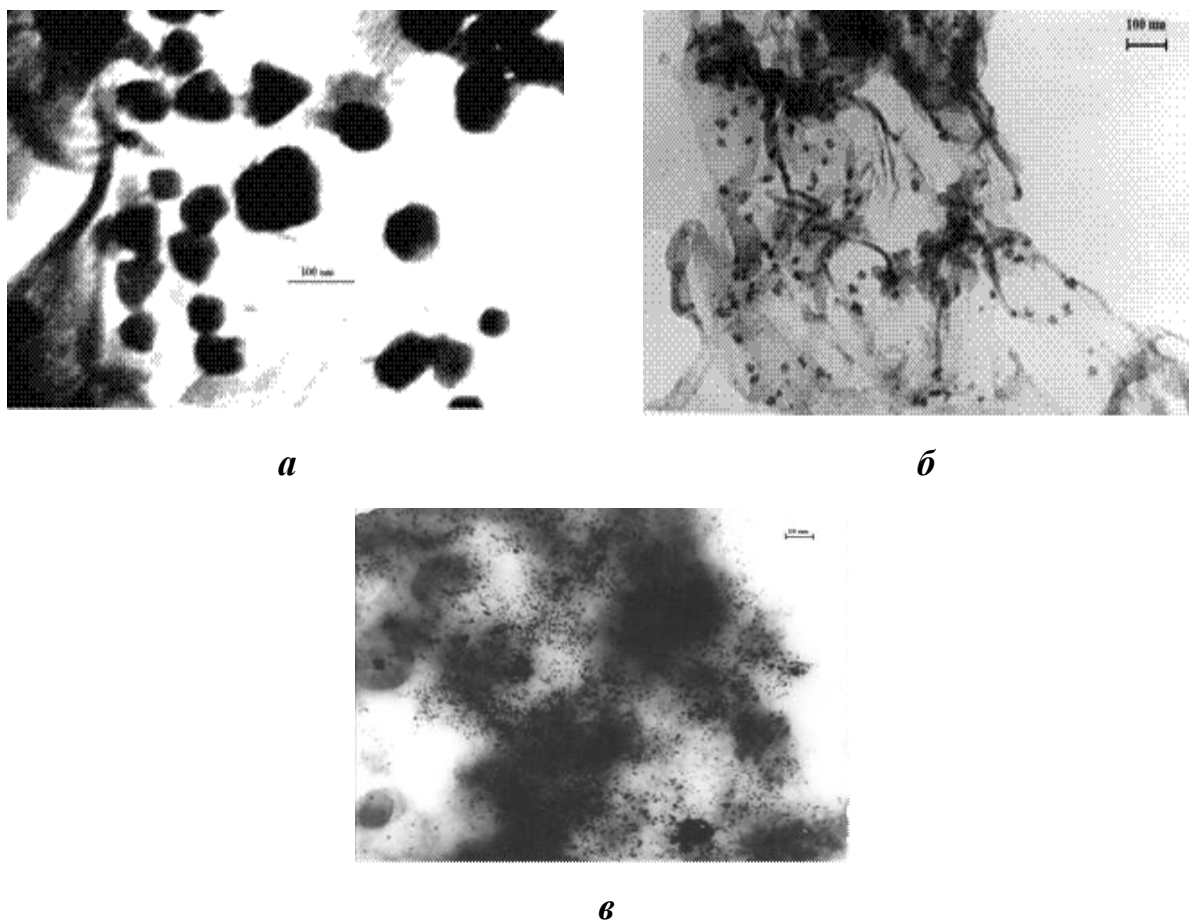


Рис.4.24. Мікрофотографії відновленого на поверхні оксиду цинку паладієвого каталізатору: 1% Pd/ZnO (а), 1% Pd-ПАА/ZnO (б) та 1% Pd-Д70-ПАА5/ZnO (в).

При порівнянні даних електронної мікроскопії для нанокаталітичних систем 1% Pd-ПАА/ZnO та 1% Pd-Д70-ПАА5/ZnO стає очевидним, що зерна паладієвого каталізатору значно менші за розміром (2-4 нм) та їх полідисперсність нижча для системи Д70-ПАА5/ZnO в порівнянні з системою 1% Pd-ПАА/ZnO (2-10 нм). Саме в присутності нанесеного

каталізатору 1% Pd-Д70-ПАА5/ZnO швидкість гідрування була найбільшою (див. рис.4.23).

Таким чином, використання розгалужених полімерів дозволяє одержати високоактивні каталітичні наносистеми. Висока локальна концентрація функціональних груп в таких полімерах сприяє формуванню рівномірно розподілених активних центрів нанесеного каталізатору, а їх малі розміри забезпечують високу активність в каталітичних реакціях. Одержані результати порівняльних досліджень каталітичної активності нанесених каталізаторів 1% Pd/ZnO, 1% Pd-ПАА/ZnO та 1% Pd-Д70-ПАА5/ZnO показали перспективність подальших досліджень використання розгалужених кополімерів Д-ПАА n як полімерних матриць при синтезі каталітичних наносистем.

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 кополімерів 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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Потемкин И. И. Гребнеобразные макромолекулы / И. И. Потемкин, В. В. Палюлин // *Высокомолекулярные соединения*. – 2009. – Серия А, Т.51, №2. – с. 163-195.
2. Klushin L. I. Microphase Coexistence in Brushes / Leonid I. Klushin, Tatiana M. Birshstein, Victor V. Amoskov // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34. – P. 4739-4752.
3. Mercurieva A. A. An Annealed Polyelectrolyte Brush in a Polar-Nonpolar Binary Solvent: Effect of pH and Ionic Strength / A. A. Mercurieva et al. // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – P. 4739-4752.
4. Бирштейн Т. М. Полимерные щетки / Бирштейн Т. М., Амосков В. М. // *Высокомогл. Соед.* – 2000. – С42, №12. – с. 2 286-2327.
5. Amoskov V. V. Polydisperse Anisotropic Brushes / Victor V. Amoskov, Tatiana M. Birshstein // *Macromolecules*. – 2001. – 34. – P. 5331-5341.
6. Leemakers F. A. M. Effect of a Polymer Brush on Capillary Condensation / F. A. M. et al. // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – P. 4459-4466.
7. Widawski G. Self-organized honeycomb morphology of star-polymer polystyrene films / Gilles Widawski, M. Rawiso, Bernard Francois // *Nature*. – 1994. – Vol. 369. – P.387-389.
8. Heinrich M. Small-angle X-ray scattering from salt-free solutions of star-branched polyelectrolites / M. Heinrich et al. // *Eur. Phys. J.* – 2001. – E4. – P. 131-142.
9. Rawiso M. De l'intensité à la structure en physico-chimie des polymères // *J.Phys.* – 1999. – IV 9. – P. 1-147.
10. Бронштейн Л. М. Наноструктурированные полимерные системы как нанореакторы для формирования наночастиц / Л.М. Бронштейн, С.Н. Сидоров, П.М. Валецкий // *Успехи Химии*. – 2004. – Т. 73, № 5. – с. 542-553.

11. Иванчев С. С. Наноструктуры в полимерных системах / С.С. Иванчев, А.Н. Озерин // *Высокомолек. соед.* – 2006. – Т.48, №3. – с. 1531-1544.
12. Gao C. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications / C. Gao, D. Yan // *Prog. Polym. Sci.* – 2004. – 29. – P. 183-275.
13. Hawker C.J. Dendritic and hyperbranched macromolecules—Precisely controlled macromolecular architectures // *Adv. Polym. Sci.* – 1999. – 147. – P. 113-118.
14. Self-assembled nanoreactors / Vriezema D.M. et al. // *Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 105. – P. 1445-1498.
15. Иржак В.И. Топологическая структура и релаксационные свойства разветвленных полимеров // *Успехи химии.* – 2006. – 75(10). – С. 1018-1034.
16. Гетьманчук Ю.П. Полімерна хімія. (Ч.1. Радикальна полімеризація) / Гетьманчук Ю.П. - К. : ВЦ “Київський університет”, 1999. – 143 с.
17. Ballauf M. Polyelectrolyte brushes / Matthias Ballauf, Oleg Borisov // *Current Opinion in Colloid & Interface Science.* – 2006. – 11. – P. 316-323.
18. Neelov I. M. Stochastic dynamics simulation of grafted polymer brushes under shear deformation / Igor M. Neelov, Oleg V. Borisov, Kurt Binder // *Macromolecular Theory and Simulations.* – 1998. – Vol. 7, Iss. 1. – P. 141-156.
19. Xenidou M. Synthesis of Model Multigraft Copolymers of Butadiene with Randomly Placed Single and Double Polystyrene Branches / Xenidou M., Hadjichristidis N. // *Macromolecules.* – 1998. – Vol.31, Iss. 17. – P. 5690-5694.
20. Uhrig D. Synthesis of Combs, Centipedes, and Barbwires: Poly(isoprene-graft-styrene) Regular Multigraft Copolymers with Trifunctional, Tetrafunctional, and Hexafunctional Branch Points / Uhrig D., Mays J.W. // *Macromolecules.* – 2002. – Vol.35, Iss. 19. – P. 7182-7190.

21. Morphologies and Mechanical Properties of a Series of Block-Double-Graft Copolymers and Terpolymers / Zhu Y. et al. // *Macromolecules*. – 2002. – Vol.35, Iss. 15. – P. 5903-5909.
22. Velis G. Synthesis of model block-double-graft copolymers and terpolymers of styrene (S), butadiene (Bd), and isoprene (I): Poly[S-b-(1,2Bd-g-X-2)] (X : S, Bd, I, S-b-I) / Velis G., Hadjichristidis N. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* – 2000. – Vol. 38, Iss. 7. – P. 1136-1138.
23. Analysis of Grain Structure in Partially ordered Block Copolymers by Depolarized Light Scattering and Transmission Electron Microscopy / Chang M. Y. et al // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35, Iss. 11. – P. 4437-4447.
24. Hadjichristidis N. Nonlinear Block Copolymer Architectures / Hadjichristidis N., Pitsikalis M., Iatrou H. // *Adv. Polym. Sci.* – 2005. – Vol. 189. – P. 1-8.
25. Grest G. S. Star polymers: experiment, theory, and simulation / Gary S. Grest, Lewis J. Fetters and John S. Huang // *Advanced in Chemical Physics*. – Vol.XCIV, Edited by I. Prigogine and Stuart A. Rice. – John Willey & Sons Inc. – 1996. – P. 67-163.
26. Murat M. Molecular Dynamics Study of Dendrimer Molecules in Solvents of Varying Quality / M. Murat, G.S. Grest // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. – P. 1278-1285.
27. Structure and dynamics of melts of multiarm polymer stars / T. Pakula et al. // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31. – P. 8931-8940.
28. Kwak S.-Y. Molecular Relaxation and Local Motion of Hyperbranched Poly(ether ketone)s with Reference to Their Linear Counterpart. 1. Effect of Degrees of Branching / S.-Y. Kwak, H.Y. Lee // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – P. 5536-5541.
29. Role of Architecture on the Conformation, Rheology, and Orientation Behavior of Linear, Star, and Hyperbranched Polymer Melts. 1. Synthesis and Molecular Characterization / S.B. Kharchenko et al. // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – P. 399-406.

30. Charge renormalisation, osmotic-pressure and bulk moduls of colloidal crystasls / Alexander S. et al.// J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 11. – P. 5776-5781.
31. Borisov O.V. Scaling Theory of Branched Polyelectrolytes / Borisov O.V., Daoud M. // *Macromolecules*. – 2001. – Vol.34, № 23. – P. 8286–8293.
32. De Gennes P.G. Conformations of Polymers Attached to an Interface // *Macromolecules*. – 1980. – Vol. 13, №5. – P. 1069–1075.
33. Бирштейн Т.М. Полимерные щётки // *СОЖ*. – 1999. – Т. 5, № 42. – С. 42-47.
34. Scheutjens J.M.H.M. Statistical theory of the adsorption of interacting chein molecules. 2. Train, loop and tail size distribution / Scheutjens J.M.H.M., Fleer G.J. // *J. Phys. Chem.* – 1980. – Vol. 84. № 2. – P. 178-190.
35. Белов В. В. Теория графов / Белов В. В., Воробьев Е. М., Шаталов В. Е. – М. : Высш. школа, 1976. – 392 С.
36. Bonchev D. Long chain branch polymer chain dimensions: application of topology to the Zimm-Stockmayer mode / Danail Bonchev, Eric J. Markel, Armenag H. Dekmezian // *Polymer*. – 2002. – 43. – P.203-222.
37. Daoud M. Star shaped polymers :a model for the conformation and its concentration dependence / M. Daoud, J.P. Cotton // *J. Phys. (Paris)*. – 1982. – 43. – P. 531-536.
38. Birshtein T. M. Conformations of star-branched macromolecules / T.M. Birshtein, E.B. Zhulina // *Polymer*. – 1984. – Vol. 25. – P. 1453-1461.
39. de Gennes P. G. Scalling Concepts in Polymer Physics / de Gennes P. G. – Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979. – 183 P.
40. Bauer B. J. Synthesis and Dilute-Solution Behavior of Model Star-Branched Polymers / B.J. Bauer and L.J. Fetters // *Rubber Chem.Tech.* – 1978. – V.51. – P. 406-437.
41. Preparation and properties of monodisperse branched polystyrene / M.Morton et al. // *J.Polym.Sci.* – 1962. – Vol. 57, Iss. 165. – P. 471-482.

42. Zelinski R. P. Synthesis of trichain and tetrachain radial polybutadienes / R. P. Zelinski and C. F. Woffard // *J. Polym. Sci.* – 1965. – A3. – P. 93.
43. Roovers J. Preparation and Characterization of Four-Branched Star Polystyrene/ J. Roovers and S. Bywater // *Macromolecules.* – 1972. – Vol. 5. – P. 385-289.
44. Molecular dynamics simulations of a polyelectrolyte star in poor solvent / Peter Košován et al. // *Soft Matter.* – 2010. – Vol. 6. – P. 1872-1874.
45. Ramírez-Santiago G. Structural properties and scaling of the radius of gyration of two-dimensional star-branched polymers grown by diffusion / Guillermo Ramírez-Santiago, Carlos I. Mendoza // *Physica A.* – 2007. – 386. – P. 659-665.
46. Grest G. S. Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation in Polymer Science / G. S. Grest and M. Murat. – K. Binder, ed.: Clarendon Press. – Oxford, 1995. – 587 P.
47. Alexander S. Adsorption of chain molecules with a polar head: a scaling description. // *J. Physique (Paris).* – 1977. – 38. – P. 983-987.
48. Solution properties of dextran-polyacrylamide graft copolymers / Kutsevol N. Et al. // *Polymer.* – 2006. – Vol. 47. – P. 2061-2068.
49. Manning G. Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions II. Self-Diffusion of the Small Ions // *J Chem Phys.* – 1969. – P. 934-939
50. Pincus P. Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes // *Macromolecules.* – 1991. – Vol. 24. – P. 2912-2915.
51. Borisov O. V. Conformations of Star-Branched Polyelectrolytes // *J Phys II (France).* – 1996. – Vol. 6 No. 1. – P. 1-19.
52. Borisov O. V. Effects of ionic strength and charge annealing in star-branched polyelectrolytes / Borisov O. V., Zhulina E. B. // *Europ. Phys. J.* – 1998. – Vol. 4, Iss. 2. – P. 205-217.
53. Screening in Solutions of Star-Branched Polyelectrolytes / Klein Wolterink J. et al. // *Macromolecules.* – 1999. – Vol. 32. – P. 2365-2369.

54. Annealed star-branched polyelectrolytes in solution / Klein Wolterink J. et al // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. – P. 9176-9190.
55. Borisov O. V. Polyelectrolyte manifolds / O. V. Borisov and T. A. Vilgis // *Europhys. Lett.* – 1996. – Vol. 35, No. 5. – P. 327-332.
56. Starburst Polyelectrolytes: Scaling and Self-Consistent-Field Theory / Klein Wolterink J. et al // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. – P. 6624-6631.
57. Kramarenko E. Yu. Collapse of Polyelectrolyte Macromolecules Revisited/ Kramarenko E. Yu., Khokhlov A. R., Yoshikawa K. // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – P. 3383-3385.
58. Thermodynamics of ionic microgels / Levin Y. et al. // *Phys Rev E*. – 2002. – Vol. 65. – 036143.
59. Ballauff M. Polyelectrolyte brushes / Matthias Ballauff, Oleg Borisov // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2006. – Vol. 11. – P. 316–323.
60. Leermakers F. A. M. Counterion Localization in Solutions of Starlike Polyelectrolytes and Colloidal Polyelectrolyte Brushes: A Self-Consistent Field Theory / Frans A. M. Leermakers, Matthias Ballauff and Oleg V. Borisov // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, Iss. 18. – P. 10026–10034.
61. Monte Carlo simulations of star-branched polyelectrolyte micelles / Roger M. et al // *Eur. Phys. J. E*. – 2002. – 9. – P. 313-314.
62. Jusufi A. Counterion-induced entropic interactions in solutions of strongly stretched, osmotic polyelectrolyte stars/ Jusufi A., Likos C. N., Lowen H. // *J. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 116. – P. 11011-11013.
63. Jusufi A. Counterion distributions and effective interactions of spherical polyelectrolyte brushes / Jusufi A., Likos C. N., Ballauff M. // *J. Colloid. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 282. – P. 910-913.
64. Spherical polyelectrolyte brushes in the presence of multivalent counterions: The effect of fluctuations and correlations as determined by molecular dynamics simulations / Mei Y. et al. // *Phys. Rev. E*. – 2008. – V. 77. – 031805.

65. Sandberg D. J. Molecular Dynamics Simulations of Polyelectrolyte Brushes: From Single Chains to Bundles of Chains / Sandberg D. J., Carillo J. Y., Dobrynin A. V. // *Langmuir*. – 2007. – Vol. 23. – P. 12716-12720.
66. Synthesis, Characterization and Behavior in Aqueous Solution of Star-Shaped Poly(acrylic acid) / Felix A. Plamper et al // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 206, Iss. 18. – P.1813-1825.
67. Ballauff M. Spherical polyelectrolyte brushes// *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – Vol. 32. – P. 1135-1137.
68. Guo X. Spherical polyelectrolyte brushes: Comparison between annealed and quenched brushes / Guo X., Ballauff M. // *Phys. Rev. E*. – 2001. – Vol. 64. – 015406.
69. Zhulina E. B. Theory of ionizable polymer brushes / Zhulina E. B., Birshtein T. M., Borisov O. V. // *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 28. – P. 1491-1494.
70. Analytical self-consistent-field model of weak polyacid brushes / Lyatskaya Yu.V. et al. / *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 28. – P. 3562-3565.
71. Ross R. The polyelectrolyte brush: poor solvent. / Ross R., Pincus P. // *Macromolecules*. – 1992. – Vol. 25. – P. 2177–2183.
72. Zhulina E. B. Polyelectrolytes grafted to curved surfaces / Zhulina E. B., Borisov O. V. // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29. – P. 2618-2622.
73. Zhulina E. B. Curved polymer and polyelectrolyte brushes beyond Daoud–Cotton model / Zhulina E. B., Birshtein T. M., Borisov O. V. // *Soft Matter*. – 2006. – Vol. 20. – P. 243-245.
74. Zhou F. Surface grafted polymer brushes as ideal building blocks for “smart” surfaces / Zhou F., Huck W. T. S. // *Chem. Phys.* – 2006. – Vol. 8. – P. 3815–3823.
75. Farhan T. AFM study of cationically charged polymer brushes: switching between soft and hard matter / Farhan T., Azzaroni O., Huck W. T. S. // *Soft Matter*. – 2005. – Vol. 1. – P. 66–68.

76. Mattice W. L. Conformation and effects in unperturbed chains and star-branched polymers / Wayne L. Mattice, Carin A. Helfer // *Polymer*. – 2005. – 46. – P. 2389-2394.
77. *Polymers with Complex Architecture by Living Anionic Polymerization* / Hadjichristidis N. et al. // *Chem. Rev.* – 2001. – Vol. 101, №12. – P. 3747-3792.
78. Flat J.-J. New comb-like nanostructured copolymers: A promising route towards new industrial applications // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – 92. – P. 2278-2286.
79. Liu S. Synthesis of Novel Linear Polyethylene-Based Graft Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization / Liu S., Sen A. // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, №5. – P. 1529-1532.
80. Lu J. Synthesis of block and graft copolymers of β -pinene and styrene by transformation of living cationic polymerization to atom transfer radical polymerization / Lu J., Liang H., Li A., Cheng Q. // *Eur. Polym. J.* – 2000. – V.40, №2. – P. 397.
81. Ji Young Chang. Synthesis of Poly(4-methylphenoxyphosphazene)-graft-poly(2-methyl-2-oxazoline) Copolymers and Their Micelle Formation in Water / Ji Young Chang, Phil Jeung Park and Man Jung Han // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, Iss. 2. – P. 321–325.
82. Wang J. S. Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / Wang J. S., Matyjaszewski K // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – V.117, №20. – P. 5614-5615.
83. *The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization* / Beers K. L. et al // *Macromolecules*. – 1998. – V.31, №26. – P. 9413-9415.
84. *Synthesis of Molecular Brushes with Block Copolymer Side Chains Using Atom Transfer Radical Polymerization* / Borner H. G. et al. // *Macromolecules*. – 2001. – Vol.34, Iss. 13. – P. 4375-4383.

85. Graft copolymers with chemically complementary main and grafted chains as the special type of compounds / Zheltonozhskaya T. B. et al. // Abstr. "Europolymer Congress", Eindhoven (Netherlands). – 2001. – CD. – Poster-118.
86. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide / Vandana Singh et al. // Polymer. – 2006. – 47. – P.245-260.
87. ХЭМ Д. Сополимеризация / ХЭМ Д. – М.: Мир, 1971. – 325 с.
88. Eli R. Grafting by in situ coupling of epoxy groups of a living copolymer with an anionic living polymer / Ruckenstein Eli, Zhang Hongmin // J. Polym. Sci. – 1999. – A37, №1. – P. 105-112.
89. Buchenska J. Modification of polyester fibres by grafting with poly(acrylic acid) // J. Appl. Polym. Sci. – 1997. – Vol. 65, №5. – P. 967-977.
90. Shirai Yu. Graft polymerization of vinyl monomers from initiating groups introduced onto polymethylsiloxane-coated titanium dioxide modified with alcoholic hydroxyl groups / Shirai Yu., Kawatsura K., Tsubokawa N. // Progress in Organic Coating. – 1999. – Vol. 36. – P. 217-224.
91. Preparation and characterization of pH-sensitive hydrogel of chitosan/poly(acrylic acid) copolymer / L.M. Yang et al. // Macromol. Symp. – 2005. – Vol. 225. – P. 95-102.
92. Shim J. W. Preparation of poly(acrylic acid)/chitozan hydrogels by gamma irradiation and in vitro drug release / J. W. Shim, Y. C. Ngo // J. Appl. Polym. Sci. – 2003. – 90. – P. 3660-3667.
93. El-sayed Hegazy A. Investigation of post-radiation grafting of acrylamide onto polypropylene films // J. Polymer. – 1992. – Vol. 33, №1. – P. 96-99.
94. Controlled grafting of cellulose diacetate / Petr Vlček et al. // Polymer. – 2006. – 47. – P. 2587-2595.
95. Synthesis of amphiphilic ethyl cellulose grafting poly(acrylic acid) copolymers and their self-assembly morphologies in water / Hongliang Kang et al. // Polymers. – 2006. – 47. – P. 7927-7934.

96. Hazer Baki. Graft copolymers by free radical coupling reactions. II. Poly(methyl methacrylate)-polybutadiene graft copolymers // J. Macromol. Sci. – 1995. – A32, №4. – P. 477-484.
97. О возможности использования сополимеров этилена с ацетиленом в качестве функциональной матрицы для получения привитых сополимеров / Белов Г.П. и др. // Высокомогл. соед. – 1997. – A39, №3. – С. 396-400.
98. Долгопоск Б. А. Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов / Долгопоск Б. А., Тинякова Е. И. – М.: Наука, 1972. – 240 с.
99. Мельник Н. П. Синтез и свойства высокомолекулярных флокулянтов на основе привитых сополимеров / Мельник Н. П., Момот Л. Н., Усков И. А. // Докл. АН УССР. – 1987. – Б, №6. – С. 48-51.
100. Graft copolymerisation of methacrylic acid onto carboxymethyl chitosan / Tao Sun et al. // Europ. Polym. J. – 39. – 2003. – P. 189-192.
101. Synthesis and lipoprotein sorption properties of porous chitosan beads grafted with poly(acrylic acid) / Guoqi Fu et al. // Reactive & Functional Polymers. – 2006. – 66. – P. 239-246.
102. Meifang Huang. Syntheses and characterization of novel pH-sensitive graft copolymers of maleoylchitosan and poly(acrylic acid) / Meifang Huang, Xin Jin, Yu Li, Yue'e Fang // Reactive & Functional Polymers. – 2006. – 66. – P. 1041-1046.
103. Молотков В. А. Изучение кинетики привитой сополимеризации акриламида с целлюлозой в присутствии солей 3^{-x} валентного кобальта / Молотков В. А., Курлянкина В. И., Кленин С. И. // Высокомогл. соед. – 1972. – A14, №11. – С. 2478-2485.
104. Привитая полимеризация на целлюлозу 2-метил-5-винилпиридина посредством солей Со(III). Кинетика реакции и исследование структуры сополимеров / Курлянкина В. И. и др. // Высокомогл. соед. – 1976. – A.18, №5. – С. 997-1004.

105. Влияние молекулярной массы гидроксиэтилцеллюлозы на структуру привитых сополимеров гидроксиэтилцеллюлозы и полиакриламида / Бартошевич С. Ф. и др. // Высокомогл. соед. – 1989. – Б31, №10. – С. 747-751.
106. Исследование структуры привитых сополимеров декстран (диальдегиддекстран)-полиакриламид / Бартошевич С. Ф. и др. // Высокомогл. соед. – 1989. – А33, №12. – С. 2477-2481.
107. Owen D. R. Structure Solubility Relationship in polymers / Owen D. R. , Shen T. C. // eds Harris F. W., Seymour R. P. – New York: Academic Press. – 1977. – 428 p.
108. Krishnamoorthi S. Characterization of graft copolymer based on polyacrylamide and dextran / S. Krishnamoorthi, D. Mal, R. P. Singh // Carbohyd. Polym. – 2007. – Vol. 69. – P. 371-317.
109. Charles L. Water-Soluble Copolymers. III. Dextran-g-Poly(acrylamides) Control of Grafting Sites and Molecular weight by Ce(IV)-Induced Initiation in Homogeneous Solutions / Charles L., McCormic M. Z., Lee Soon Park // J. of Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. – 1981. – V.19. – P. 2229-2241.
110. Joshi J. M. Ceric ammonium nitrate induced grafting of polyacrylamide onto carboxymethyl chitosan / J. M. Joshi, V. K. Sinha. // Carbohydrate polymers. – 2007. – Vol.67. – P. 427-435.
111. Pottenger C. R. Mechanism of cerium (IV) oxidation of glucose and cellulose / Pottenger C. R., Johnson D. C. // J. Polym. Sci. – 1970. – AI. – Vol. 3, № 2. – P. 301-318.
112. Hinta H. Z. The mechanism of oxidation of cyclic alcohol by cerium(IV) / Hinta H. Z., Jonson D. C. // J. Org. Chem. – 1967. – Vol. 32, №3. – P. 556-564.
113. Сарана Н.В. Влияние строения лиганда на устойчивость комплексных соединений Ce(IV) с гидроксилсодержащими соединениями // В сб.: Труды Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности. – Вып.24. – 1969. – С. 56-20.

114. Lefebvre O. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review / Lefebvre O., Moletta R. // *Water. Res.* – 2006. – Vol. 40. – P. 3671–3682.
115. Swami D. Removal of contaminants from industrial wastewater through various non-conventional technologies: a review / Swami D., Buddhi D. // *Int. J. Environ. Pollut.* – 2006. – Vol. 27. – P. 324–346.
116. Mondal S. Methods of dye removal from dye house effluent an – overview // *Environ. Eng. Sci.* – 2008. – Vol. 25. – P. 383–396.
117. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review / Dabrowski A. et al. // *Chemosphere.* – 2005. – Vol. 58. – P. 1049–1070.
118. Crini G. Traitement et epuration des eaux industrielles polluees (in French) / Crini G., Badot P. M. – Besancon France: PUFC Press, 2007. – 353 p.
119. Stechemesser H. Coagulation and flocculation / Stechemesser H., Dobias B. – Surfactant science series, 2005. – Vol. 126. – 2nd ed. CRC Press. – 850 p.
120. Dovletoglou O. Coagulation for treatment of paint industry wastewater / Dovletoglou O., Philippopoulos C., Grigoropoulou H. // *J. Environ. Sci. Health. A. Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.* – 2002. – Vol. 37. – P. 1361–1377.
121. La Mer V.K. Filtration of colloidal dispersions flocculated by anionic and cationic polyelectrolytes // *Disc. Farad. Soc.* – 1966. – 42. – P. 248-254.
122. Brostow W. A model of flocculation / W. Brostow, S. Pal, R.P. Singh // *Materials Letters.* – 2007. – P. 4381-4388.
123. Gedde U. W. *Polymer Physics* // Springer, Berlin-New York. – 1995. – 298 p.
124. Запольский А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / Запольский А. К., Баран А. А. – Л : Химия, 1987. – 204 с.
125. Biodegradable Drag Reducing Agents and Flocculants Based on Polysaccharides: Materials and Applications / Singh R. P. et al. // *Polym. Eng. and Sci.* – 2000. – Vol.40, № 1. – P. 46-60.

126. Karmakar G. P. Synthesis and Characterization of Starch-G-acrylamide Copolymers for Improved Oil Recovery Operations SPE 372297 / Karmakar G. P., Singh R. P. // Soc. Petroleum Engineers International symposium on Oil Field Chemistry. Houston. – 1997. – P. 739.
127. Полиакриламидные флокулянты / Мягченков В. А. и др. – Казань, 1998. – 288 с.
128. Куренков В. Ф. Полиакриламидные флокулянты // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – №7. – с. 57-63
129. Flocculation performance of different polyacrylamide and the relation between optimal dose and critical concentrations / J.W. Qian et al. // Europ. Polym. J. – 2004. – Vol. 40. – P. 1699-1704.
130. Kinetics of Adsorption of High Molecular Weight Anionic Polyacrylamide onto Kaolinite: the Flocculation Process / Matthew L. Taylor et al. // J. of Coll. and Int. Sci. – 2002. – Vol. 250. – P. 28-36.
131. Characteization of kaolin flocs formed by polyacrylamide as flocculation aids / Zhe Zhu et al. // Snt. J. Miner Pocess. – 1999. – Vol. 91. – P. 94-99.
132. Flocculation performance of different polyacrylamide and the relation between optimal dose and critical concentration / J.W. Qian et al. // Eur. Polym. J. – 2004. – Vol. 40. – P. 1699–1704.
133. Tridib Tripaty. High performance flocculating agent based on partially hydrolysed sodium alginate-g-polyacrylamide / Tridib Tripaty, R.P. Singh // Eur. Polym. J. – 2000. – Vol. 36. – P. 1471-1476.
134. Помогайло А. Д. Макромолекулярные металлохелаты / Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. – М: Химия, 1991. – 305 с.
135. Молекулярные металлокомплексы с ионами переходных металлов. Строение полимера и эффективность комплексообразования / В. Д. Паутов и др. // Высокомолекулярные соединения. – 2006. – Серия А, Т.48, №2. – С. 299-308.
136. Осипова Е. А. Водорастворимые колмплексообразующие полимеры // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №8. – С. 40-47.

137. , Rivas L. B. Water-soluble polymer–metal ion interactions / Bernabe L. Rivas, Eduardo D. Pereira, Ignacio Moreno-Villoslada // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol. 28. – P. 173–208.
138. Nicemol S. Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies / Nicemol Sebastian, Bini George & Beena Mathew // *Polymer degradation and stability.* – 1998. – Vol. 60. – P. 371-375.
139. Şolpan D. Investigation of complex formation between (sodium alginate/acrylamide) semi-interpenetrating polymer networks and lead, cadmium, nickel ions / Dilek Şolpan, Murat Torun // *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* – 2005. – Vol. 268. – P. 12-18.
140. Simha R. The adsorption of flexible macromolecules / Simha R., Frish H.L., Eirish F.R. // *J. Phys. Chem.* – 1953. – Vol.57, № 6. – P. 584-589.
141. Shirai Y. Grafting of polymers onto ultrafine inorganic particles surface: graft polymerization on vinyl monomers initiated by the system consisting of trichloroacetyl groups on the surface and molybdenum hexacarbonyl / Shirai Y., Tsubokava N. // *Reactive & Functional Polymers.* – 1997. – Vol. 32. – P. 153-160.
142. Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых металлов и сплавов / под ред. В. Н. Анциферова. – Пермь : Перм. Гос. Техн. Ун-т, 1997. – 186 с.
143. Шабалина А. В. Получение катализаторов для очистки воды методом озонирования на основе медных ВПЯМ / А. В. Шабалина, Е. Д. Фахрутдинова, Т. И. Изаак // *Сборник материалов V Всероссийской конференции молодых ученых "Физика и химия высокоэнергетических систем"*. – Томск: ТМЛ-Пресс. – 2009. – с. 572-574.
144. Помогайло А. Д. Наночастицы металлов в полимерах / Помогайло А. Д., Розенберг А. С. Уфлянд И. Е. – М. : Химия, 2000. – 672 с.
145. Помогайло А. Д. Металлополимерные нанокомпозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева.* – 2002. – Т. XLVI, №5. – С. 64-73.

146. Матвеева В. Г. Современные металлополимерные катализаторы / Матвеева В. Г., Сульман Э. М. – Тверь, 2001. – 93 с.
147. Subrata Kundu. Polyelectrolyte-mediated non-micellar synthesis of monodispersed ‘aggregates’ of gold nanoparticles using a microwave approach /Subrata Kundu, Hong Liang // Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2008. – 330. – P. 143-150.
148. Poly(vinylpyridine) complexes of palladium as hydrogenation catalysts. Effect of polymeric ligand structure / D. V. Sokolskii et al. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 1987. – Vol. 33, Num. 2. – P. 387-392.
149. Кенгчингтон А. Кривые титрования. В сб.: Аналитические методы белковой химии. – М: ИЛ. – 1963. – С. 394-423.
150. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. / Дёрффель К. – Пер. с нем. М. : «Мир», 1994. – 268 с.
151. Беленький Б. Г. Хроматография полимеров / Б. Г. Беленький, Л. З. Виленчик. – М. : Химия, 1978. – 343с.
152. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул / Эскин В. Е. – М. : Химия, 1990. – 256 с.
153. Light Scattering dn/dc Values // American Polymer Standarts Corporation. – Текст. дані. – <http://www.ampolymer.com/dndc.html>.
154. Гордон А. Спутник химика / Гордон А., Форд Р. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
155. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / Накамото К. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
156. Твердохлебова И. И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки) / Твердохлебова И. И. – М. : Химия, 1981. – 284 с.
157. Спосіб освітлення суспензії / Желтоножська Т.Б., Куцевол Н.В., Єременко Б.В., Сиромятников В.Г. // Патент України №17242 А. – 1997.
158. Горбовий П. М. Основи хімії елементів / Горбовий П. М., Загречук Г. Я., Фальфушинська Г. І. – Тернопіль: Вид-во Карп'юка, 2001. – 276 с.

159. Зенин А. А. Гидрохимический словарь / А.А. Зенин, Н.В. Белоусова. – Л.: Гидрометеиздат, 1988. – 239с.
160. Коттон Ф. Химия переходных элементов/ Коттон Ф., Уилкинсон Ж. – М.: Мир, 1993. – Т. 3. – 592 с.
161. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry, 5th Edition / Nakamoto K. – John Wiley & Sons, New York, 1997. – 461 p.
162. Спектроскопия оптического смещения и корреляции фотонов / Под ред. Камминса Г., Пайка Е. – М. : Мир, 1978. – 584 с.
163. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Ратайчака Г. И. Орвилл-Томаса У. – М. : Мир, 1984. – 600 с.
164. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы / Цветков В. Н. – Л. : Наука, 1986. – 380 с.
165. Gurruchaga M. Graft copolymerization of hydroxylic methacrylates and ethyl acrylate onto amylopectin / Gurruchaga M., Goni I., Valero M., Guzman G.M. // J.Polymer. – 1992. – Vol.33, №13. – P. 2860-2862.
166. Rokhade A. P. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network microspheres of acrylamide grafted dextran and chitosan for controlled release of acyclovir / A. P. Rokhade, S. A. Patil, T. M. Aminabhavi // Carbohydrate Polymers. – 2007. – Vol. 67. – P. 605-613.
167. Ardon M. Oxidation of ethanol by ceric perchlorate// J.Chem.soc. – 1957. – №4. – P. 1811-1819.
168. Kutsevol N. Light Scattering and Viscosimetry Study of Star-Like Dextran-Graft-Polyacrylamide / Kutsevol N., Bezuglyi M., Melnik N. // Chem. & Chem. Tehn. – Vol. 3, No. 4. – 2009. – P. 263-268.
169. Молекулярные взаимодействия / Под ред. Ратайчака Г. И Орвилл-Томаса У. – М.: Мир, 1984. – 600 с.
170. Полиакриламид / Абрамова Л. Н., Байдунов Т. А., Григорян Э. П. и др. – М. : Химия, 1992. – 192 с.

171. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. – М. : Гос. хим. издат., 1962. – С. 89-90.
172. Нижник В. В. Полімеризація в гомо- та гетерогенних системах і властивості розчинів полімерів / В. В. Нижник, В. А. Волошинець, Н. М. Юхименко. – Київ : Видавництво Українського фітосоціологічного центру, 2010. – 251с.
173. Нижник В. В. Фізична хімії дисперсних систем і полімерів / В. В. Нижник, В. А. Волошинець, І. О. Усков. – Київ : Видавництво Українського фітосоціологічного центру, 2009. – 247с.
174. Синтез та особливості макромолекулярної структури щіткоподібних кополімерів Декстран Сульфат-Поліакриламід у розчині / Сушко Р. С. та ін. // Полім. Журн. – Т. 30, № 3. – 2008. – С. 192-198.
175. Синтез і структурні особливості розгалужених полімерів у розчині / Куцевол Н. В. та ін. // Полімерний журнал. – 2010. – Т.32, №2. – С.158-165.
176. Bezuglyi M. Light Scattering and Viscometry Study of Star-Like Dextran-graft-Polyacrylamide / Kutsevol N., Bezuglyi M., Melnyk N. // Chemistry and Chemical Tehnology. – 2009. – Vol. 3, №4. – P. 263-269.
177. Comparative study of branched and linear polymers for the regulation of clay dispersion stability / Ziolkovska D., Kutsevol N., Bezuglyi M., others // Molecular Crystals and Liquid crystals. – 2011. – Vol. 536. – P. 173-181.
178. Bezugly M. Flocculation properties of dextran-graft-polyacrylamide of various internal structure / Bezugly M., Kutsevol N. // Central European Conference ECOpole'08. Proceedings. – 2008. – V.2, №2. – P. 299-302.
179. Introduction to Physical Polymer Science / Fourth Editor L.H. Sperling.- Lehigh University Bethlehem, Pennsylvania: John Wiley & Sons, INC. – 2006. – 845 p.
180. Kutsevol N. Flocculation properties of Dextran-graft-Polyacrylamide of various internal structure / Kutsevol N., Bezuglyi M., Vysotska V. // Ecological Chemistry and Engineering A. – 2009. – V. 16, №1-2. – P. 128-133.

181. Безуглий М.Ю. Вплив компактності структури розгалужених полімерів на параметри процесу флокуляції / Безуглий М.Ю., Куцевол Н.В. // Полімерний журнал. – 2010. – Т.32, №3. – С.271-276.
182. Загальна та біонеорганічна хімія / О. І. Карнаухов та ін. – К. : Фенікс, 2001. – 578 с.
183. Медь // Химическая энциклопедия в 5 томах. – М. : Большая Российская Энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 639 с.
184. Качинський А. Сучасні проблеми екологічної безпеки України / Качинський А. – К., 1994. – 48 с.
185. Скопенко В. В. Координаційна хімія / Скопенко В. В., Савранський Л. І. . – К.: Либідь, 2004. – 336 с.
186. Zharmagambetova A. K. Hydrogenation catalysts based on palladium complexes with poly(vinylpyridine) / Zharmagambetova A. K., Mukhamedzhanova S. G., Bekturov E. A. // Reactive Polymers. – 1994. – Vol. 24, No.1. – P. 17-20.
187. 2-Propen-1-ol hydrogenation and isomerisation on polymer-palladium complexes - effect of polymer matrix / Zharmagambetova A. K. et al. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2001. – Vol. 177, No. 1. – P. 165-170.

ДОДАТКИ

Додаток А

Акт впровадження у виробництво

АКТ

проведення досліджень промислового використання розгалужених
кополімерів декстран-поліакриламід
на ЗАТ «Фармацевтична фірма «Дарниця»»

При виробництві води очищеної особлива увага приділяється показникам жорсткості води та вмісту іонів важких металів.

На підприємстві ЗАТ «Фармацевтична фірма «Дарниця»» в ампульному цеху працює установка одержання води очищеної “OSMOTRON 5000”. Виробництво води очищеної відбувається з води питної якості, яка в свою чергу отримується з артезіанських свердловин та доочищується до нормативних показників ГОСТ 2874-82.

Основними стадіями роботи установки “OSMOTRON 5000” є:

1. Пом'якшення води питної якості на іонобмінній смолі “ІМАС НР1110Na”.
2. Фільтрація пом'якшеної води на промислових трекових поліетилентерефталатних мембранах (виробництво ОІЯД м. Дубна, Росія).
3. Фільтрація очищеної води на зворотньоосмотичних мембранах фірми “HYDRANAUTICS”.
4. Глибоке доочищення пермеату за допомогою стадії електродеіонізації по технології “CHRIST”.

Було встановлено, що попереднє додавання до води аніонних похідних розгалужених кополімерів декстран-поліакриламід, розроблених в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка (хімічний факультет, кафедра хімії високомолекулярних сполук), дозволяє в 6 раз знизити навантаження на іонообмінну смолу та зворотньоосмотичні мембрани.

Таким чином попередня обробка води аніонними похідними кополімерів декстран-поліакриламід полегшує навантаження на стадіях пом'якшення та тонкої очистки на зворотньоосмотичних мембранах та збільшує термін їх експлуатації в 5-6 раз.

Головний метролог, головний енергетик

С.М. Муравський

Хімік-спеціаліст водопідготовки

О.В. Кіндрась



Додаток Б
Гель-проникні хроматограми

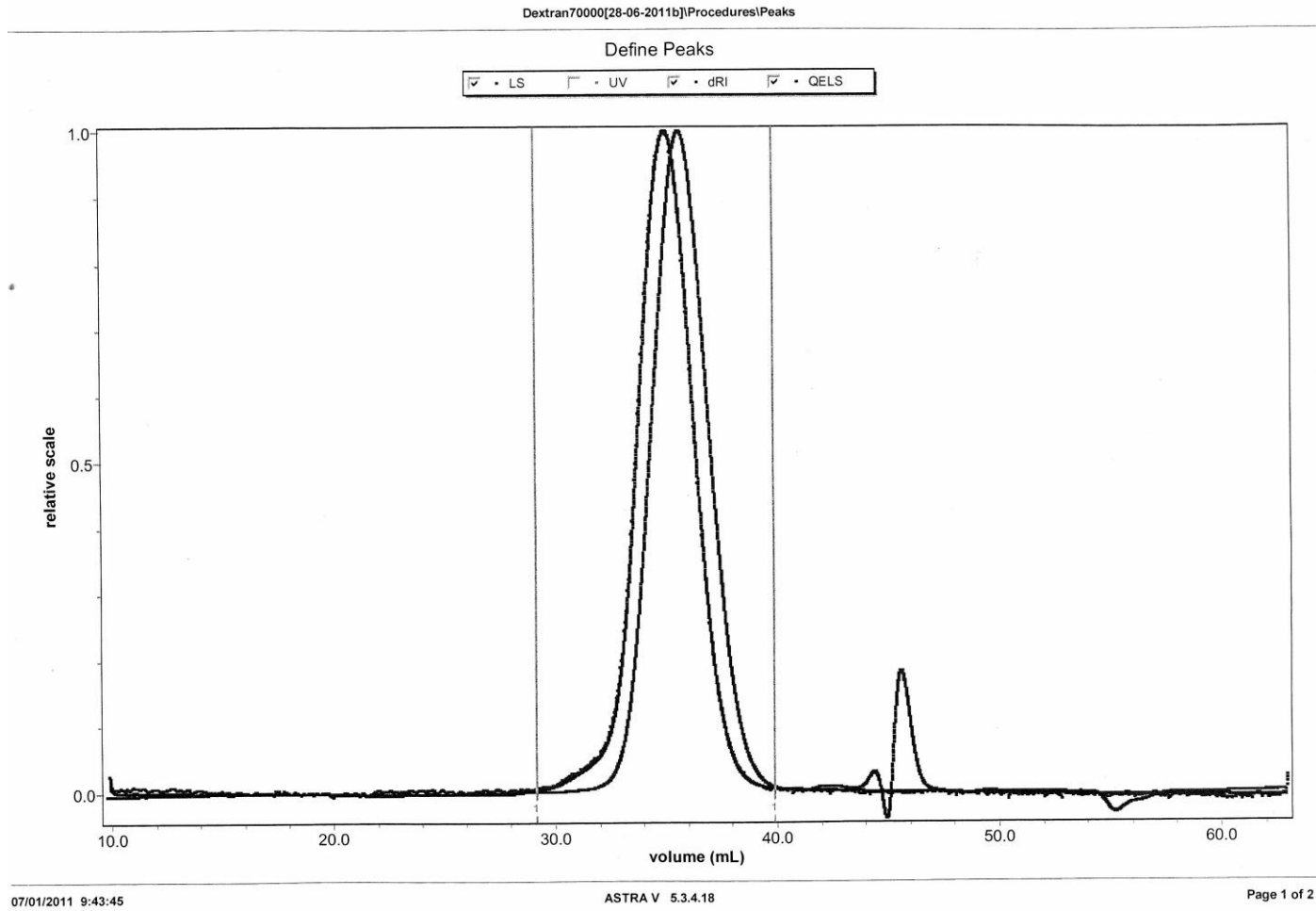


Рис. Б.1. Хроматограма Д70.

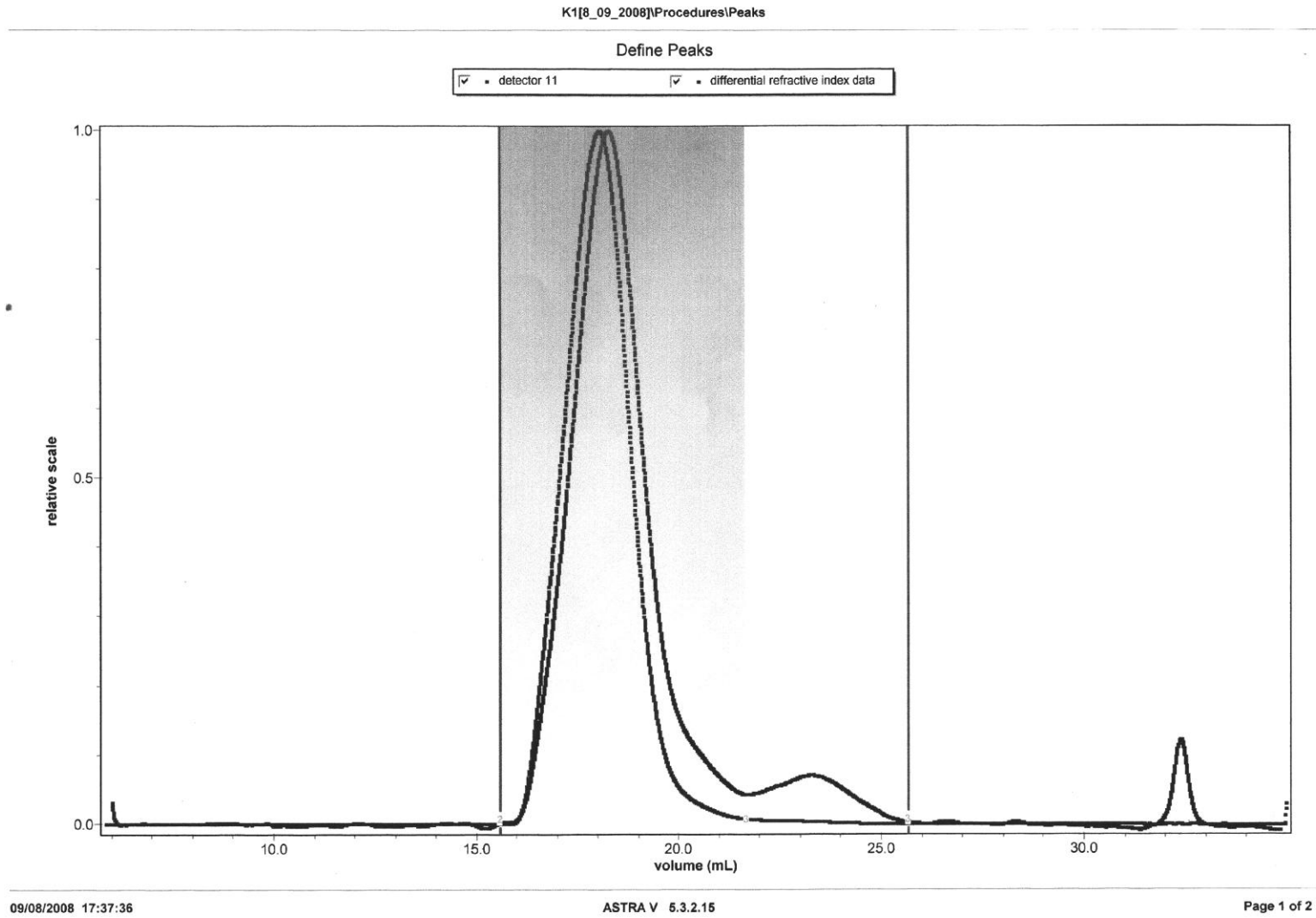


Рис. Б.2. Хроматограмма Д70-ПАА5.

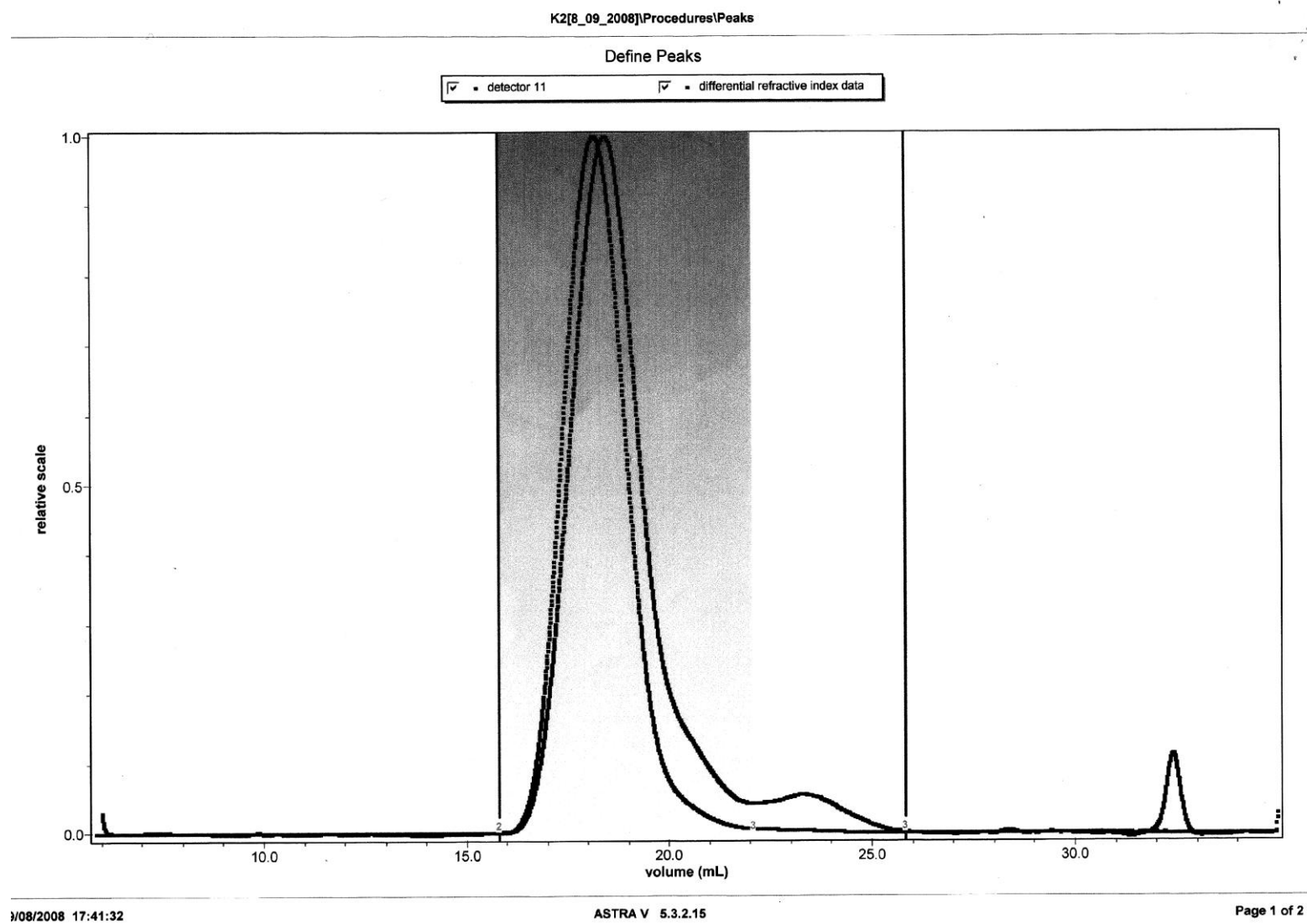


Рис. Б.3. Хроматограмма Д70-ПАА10.

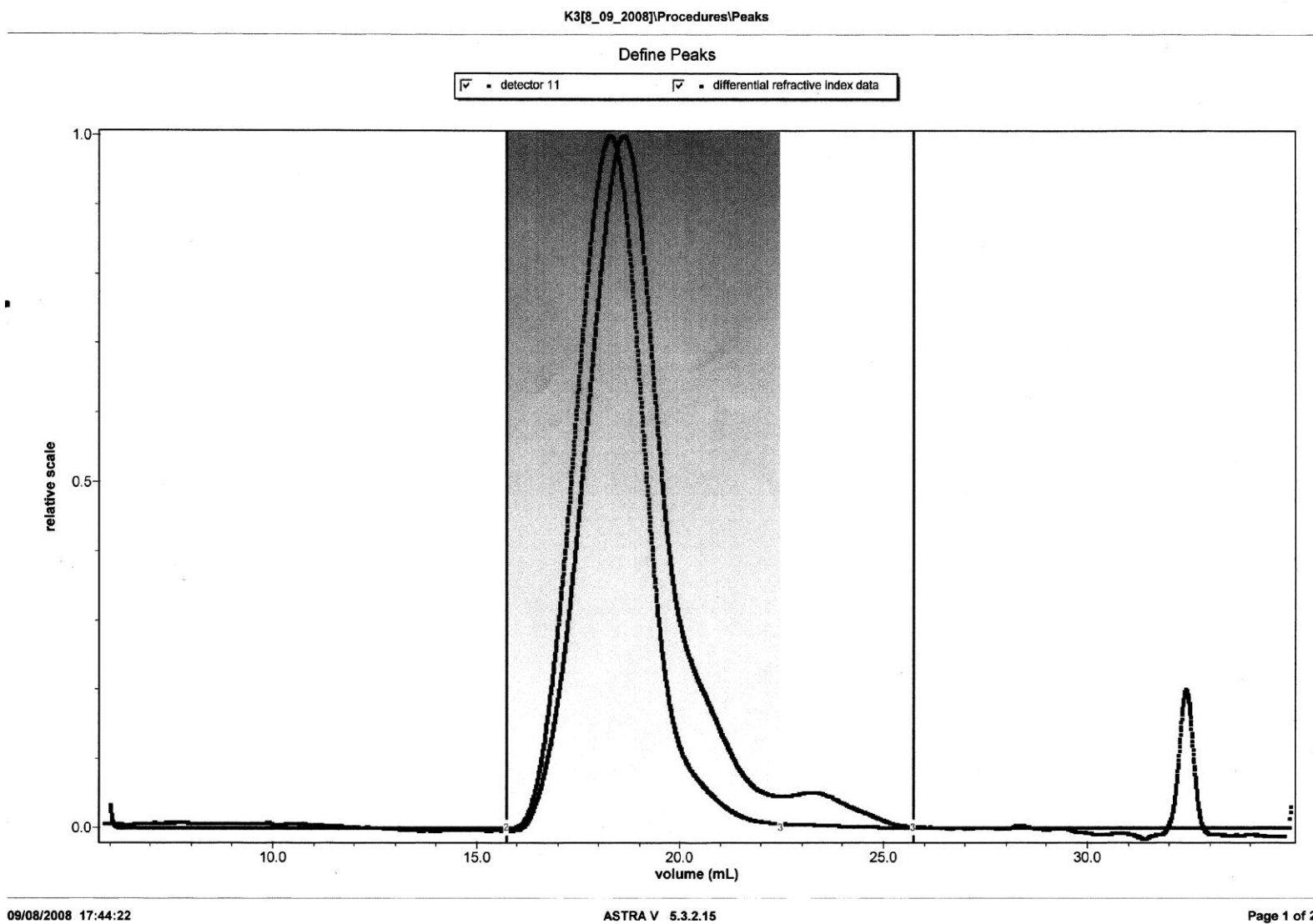


Рис. Б.4. Хроматограмма Д70-ПАА15.

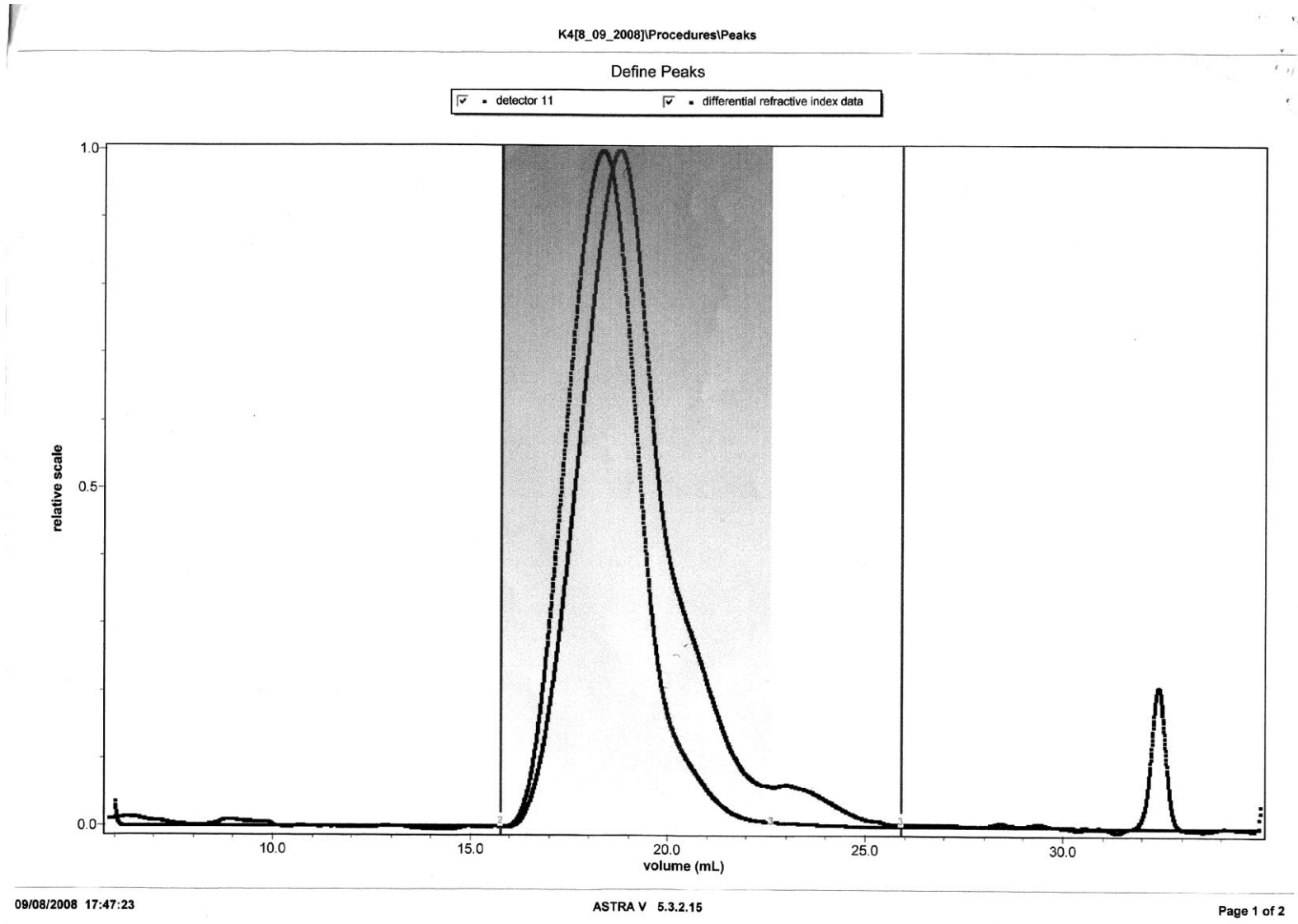


Рис. Б.5. Хроматограмма Д70-ПАА20.

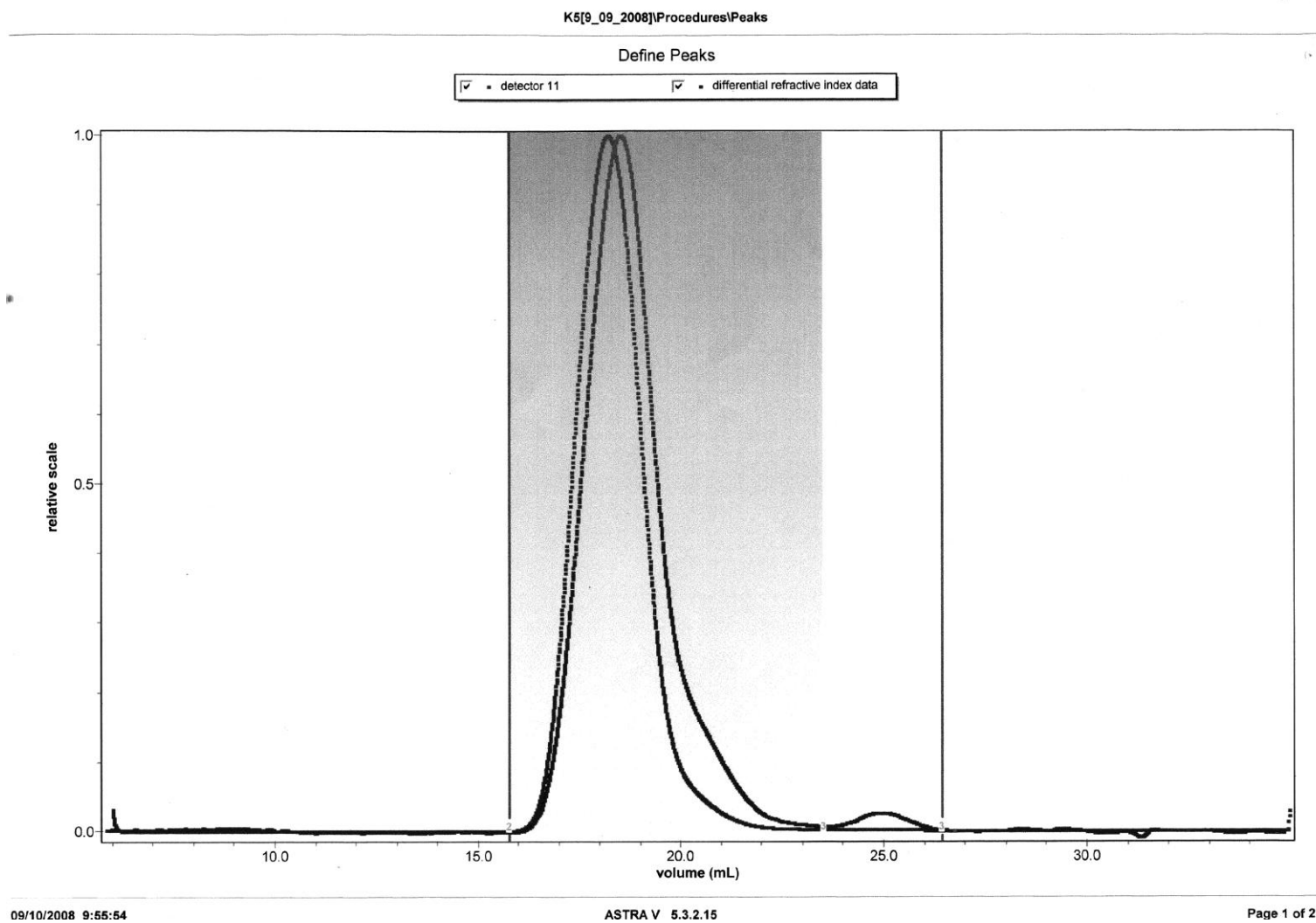


Рис. Б.6. Хроматограмма Д20-ПАА5.

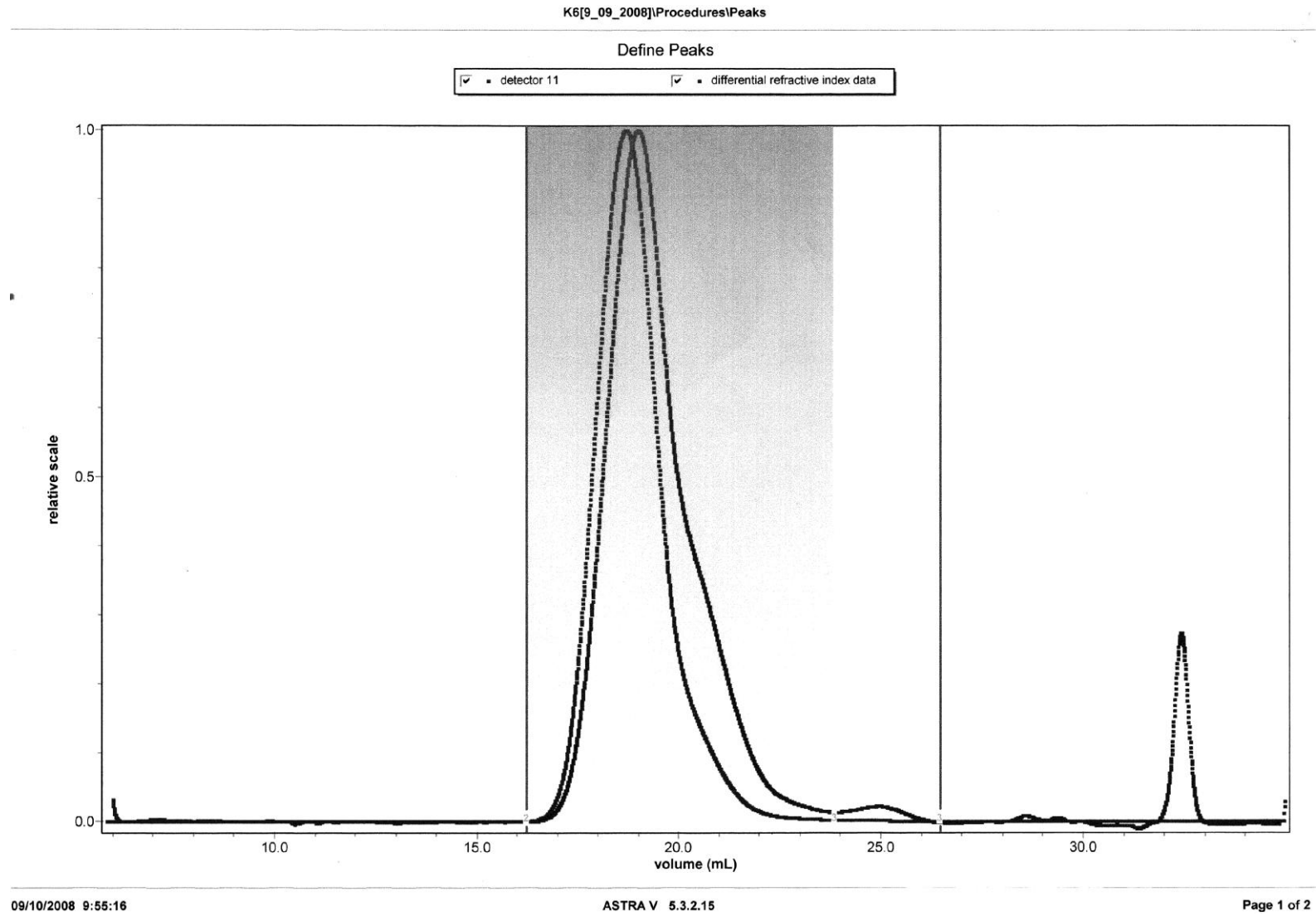


Рис. Б.7. Хроматограмма Д20-ПАА10.

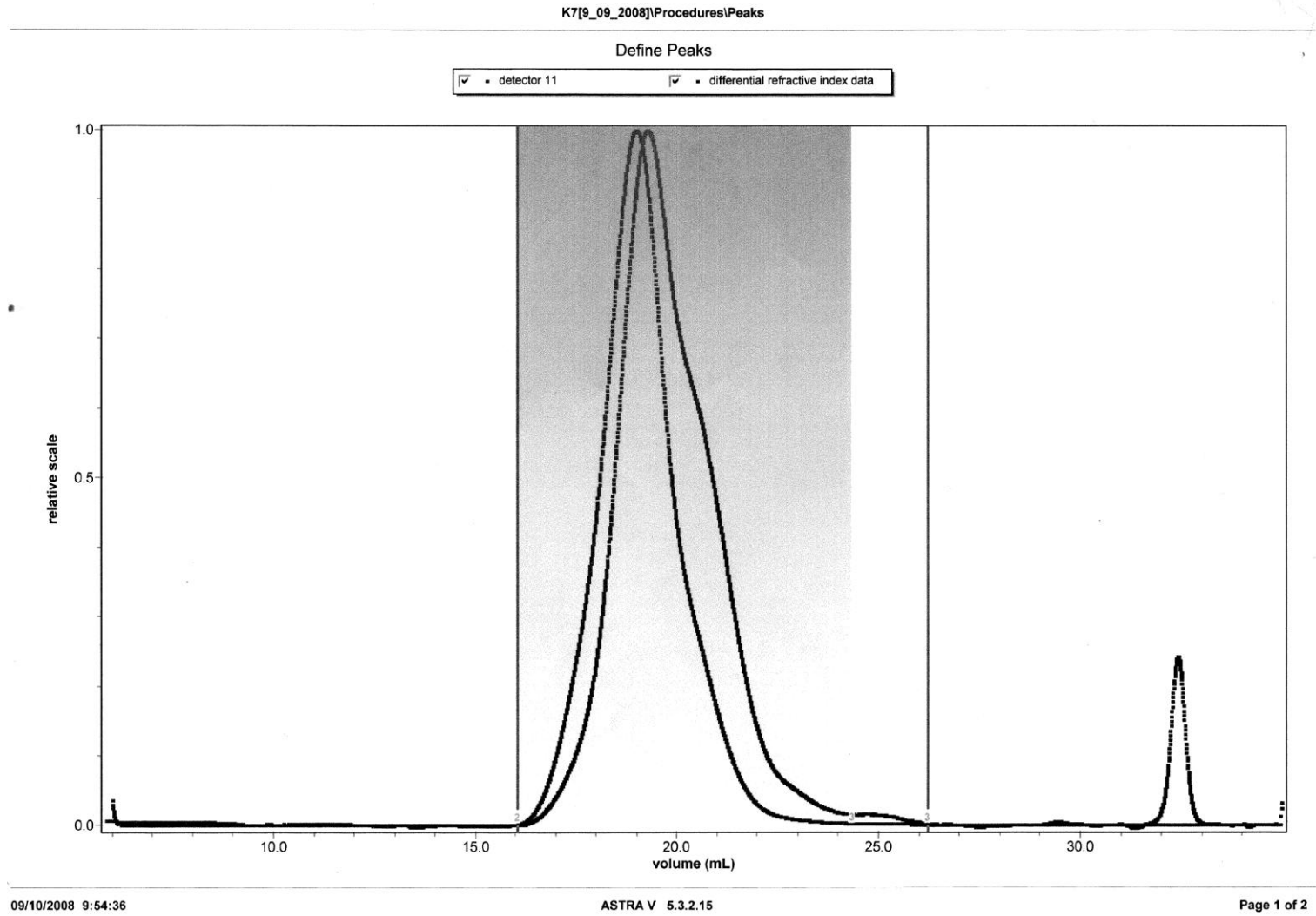


Рис. Б.8. Хроматограмма Д20-ПАА15.

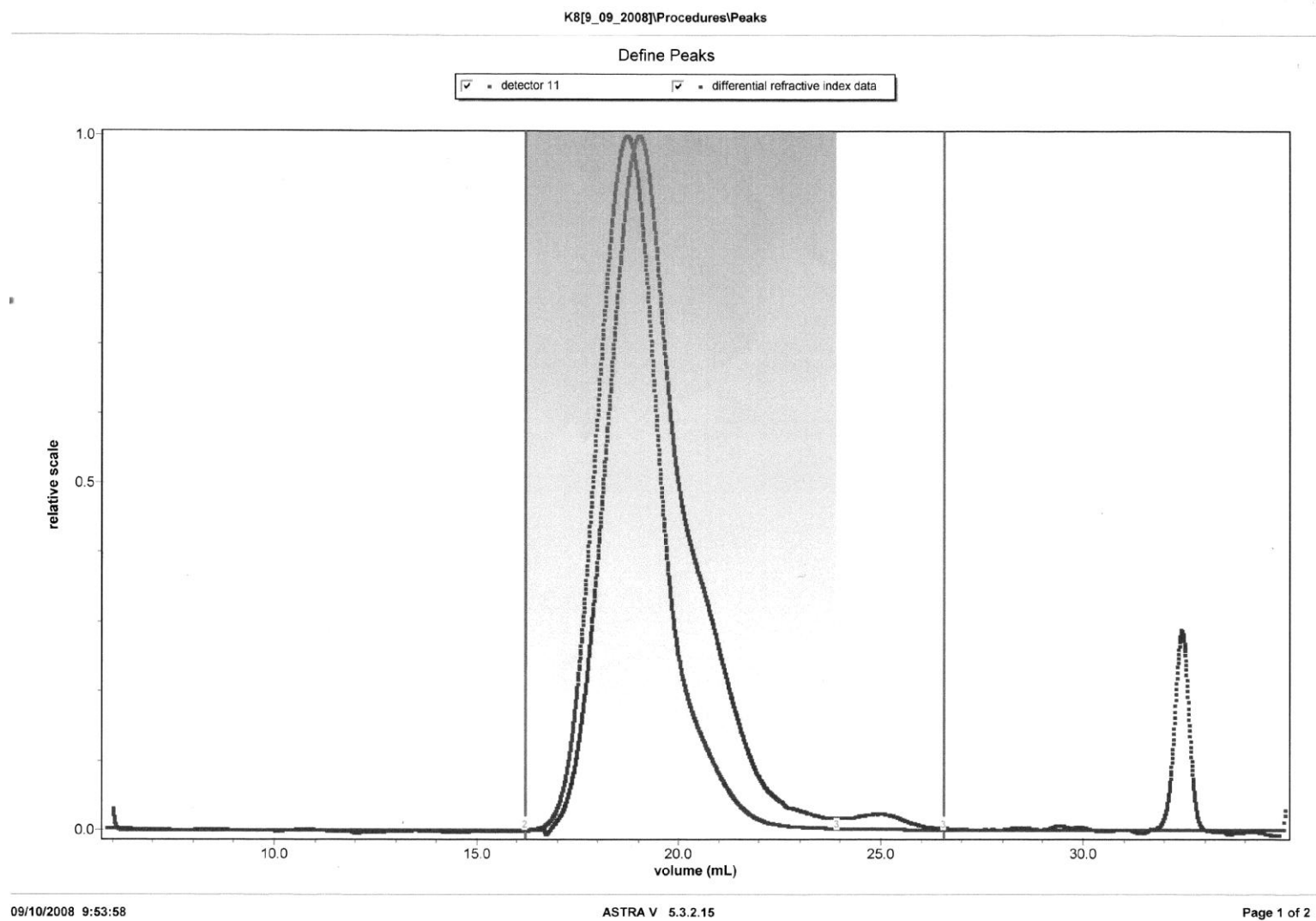


Рис. Б.9. Хроматограмма Д20-ПАА20.

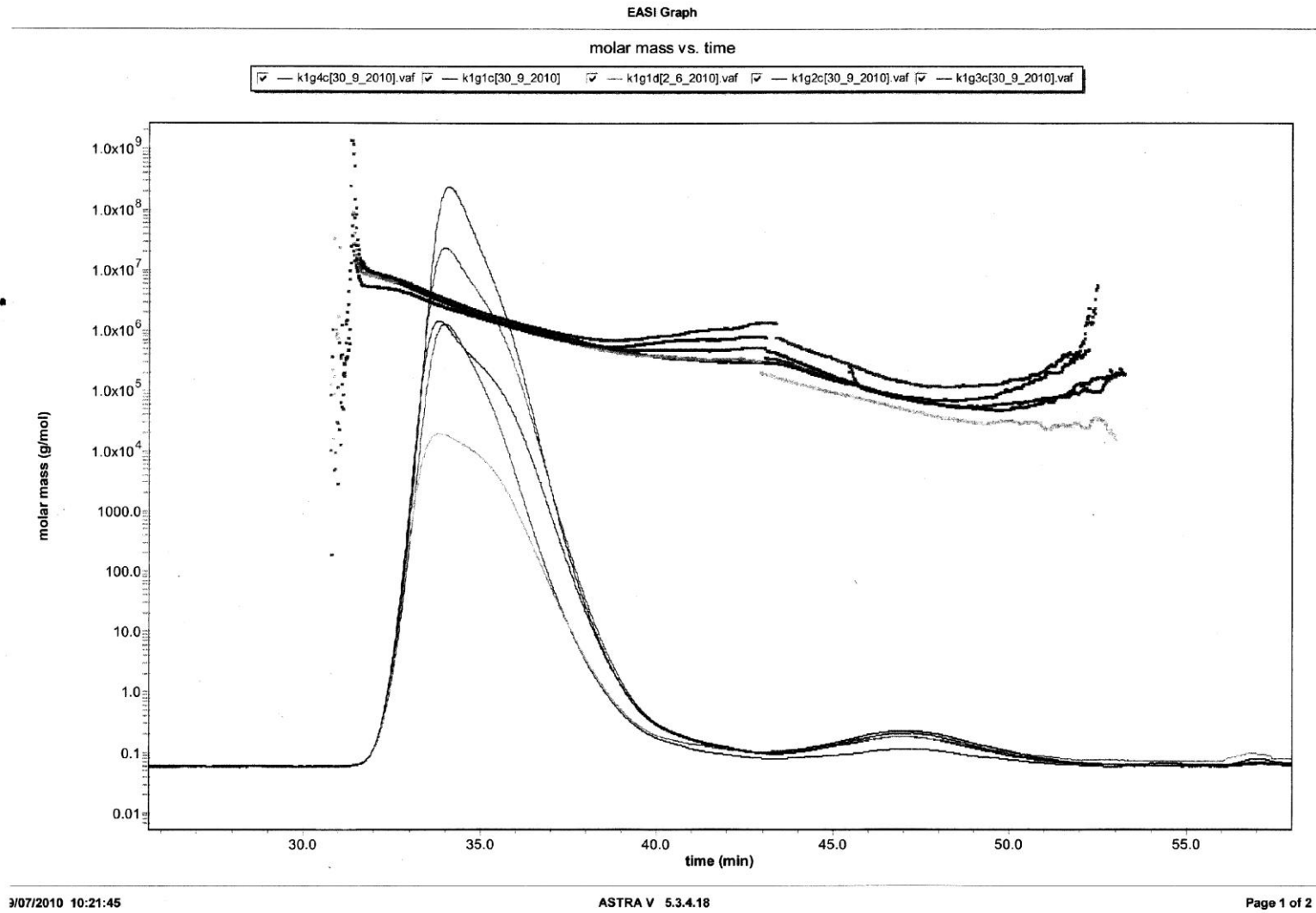


Рис. Б.10. Хроматограма аніонних похідних Д70-ПАА5.

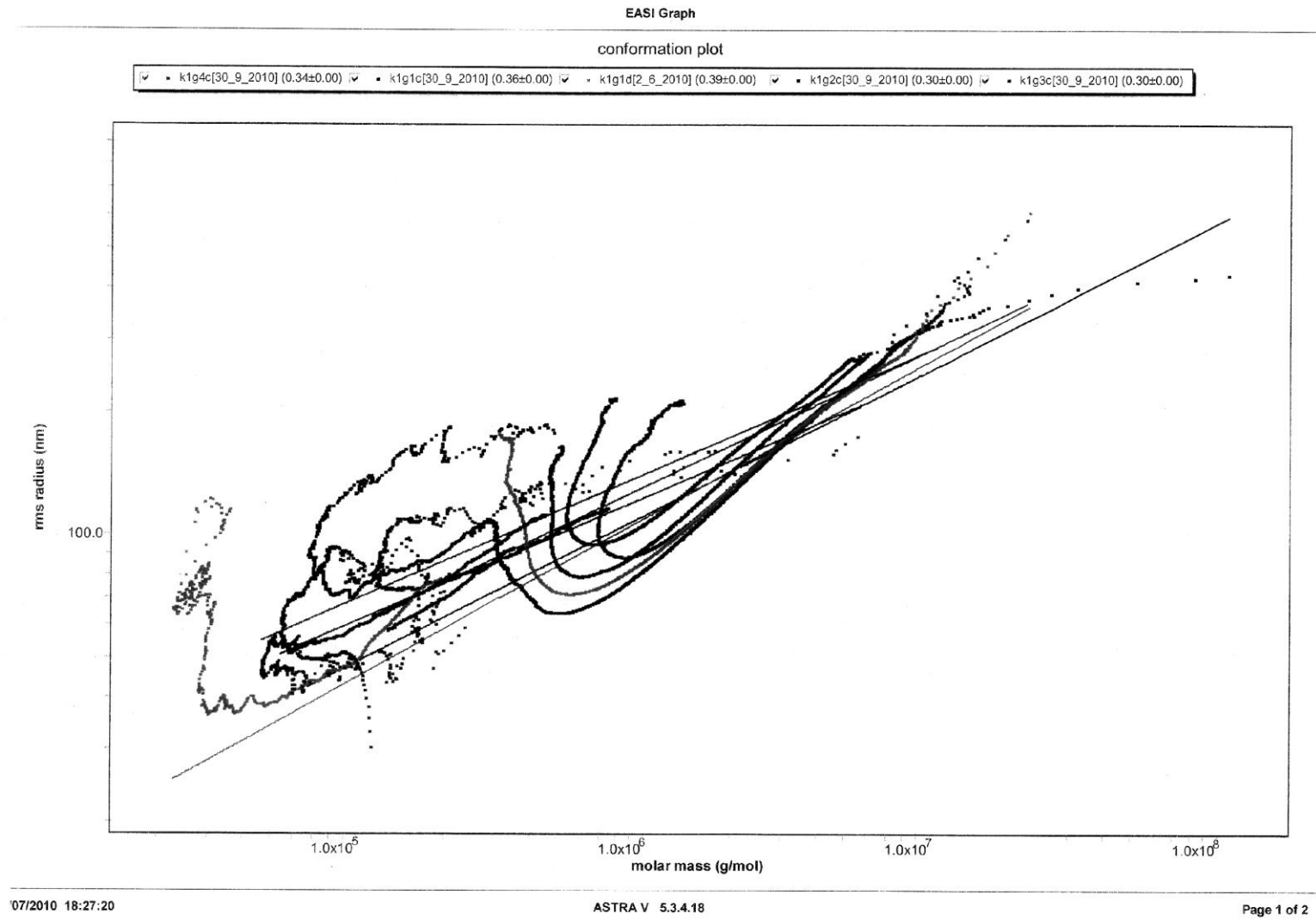


Рис. Б.11. Хроматограма аніонних похідних Д70-ПАА5.

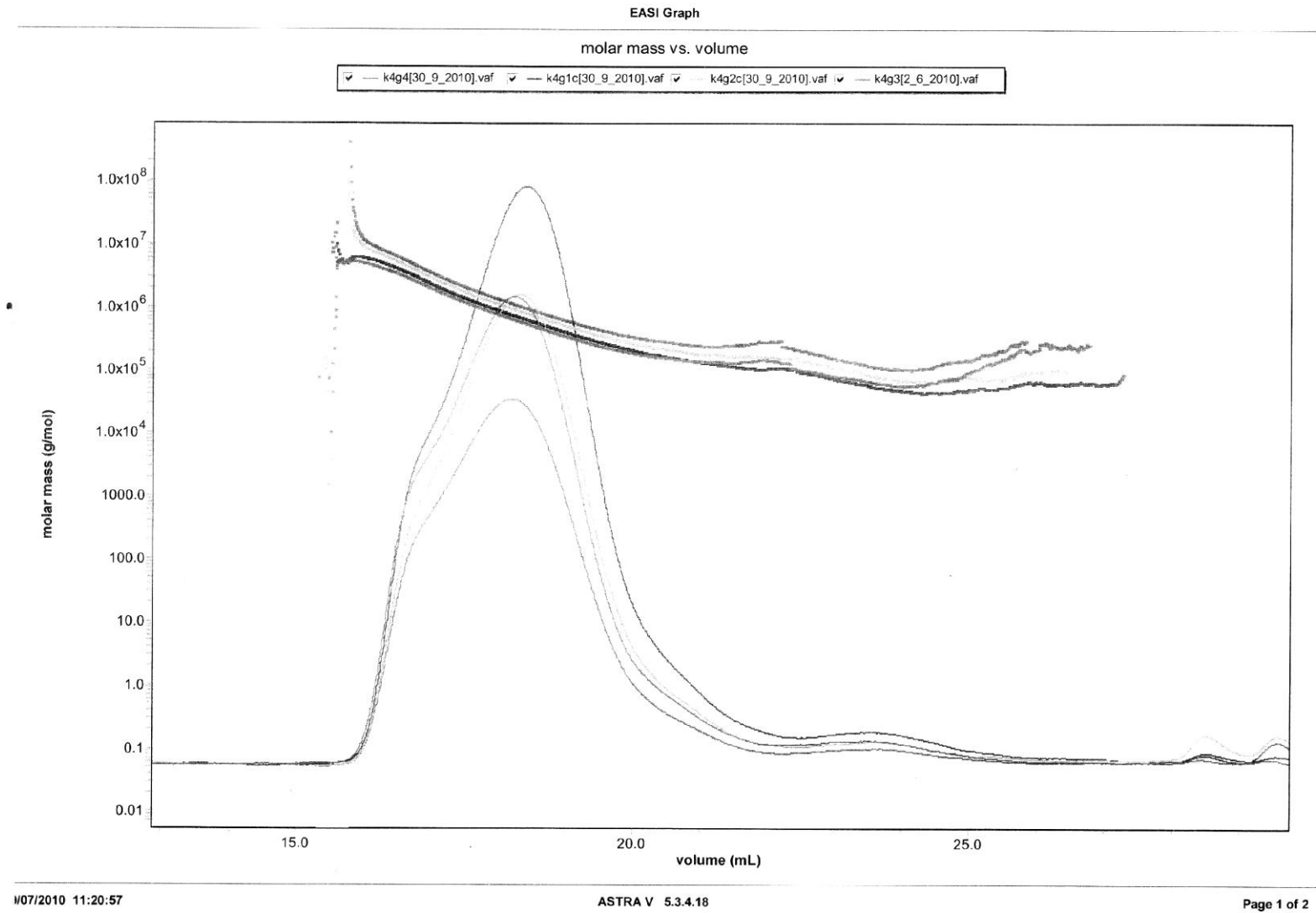


Рис. Б.12. Хроматограма аніонних похідних Д70-ПАА20.

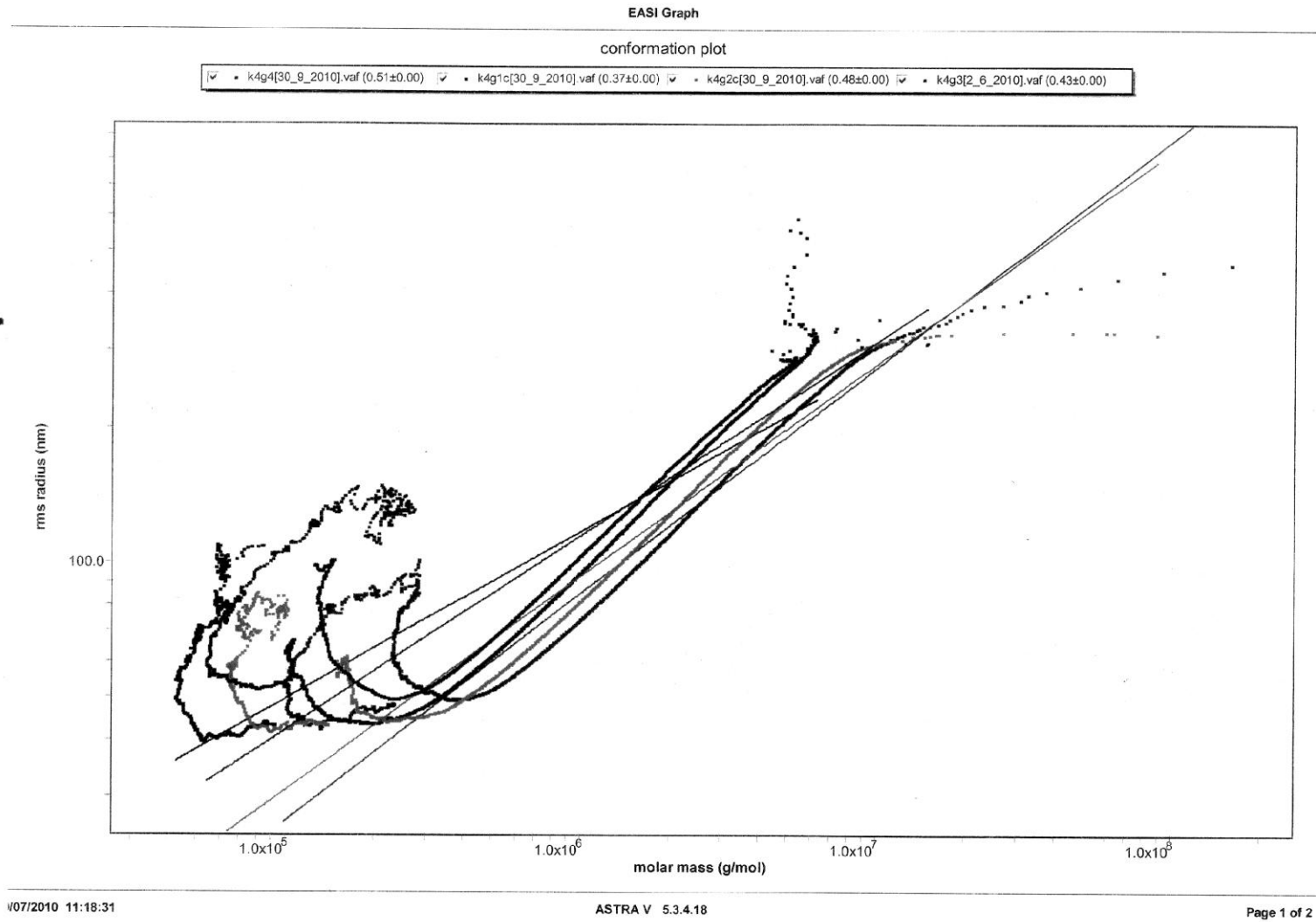


Рис. Б.13. Хроматограма аніонних похідних Д70-ПАА20.

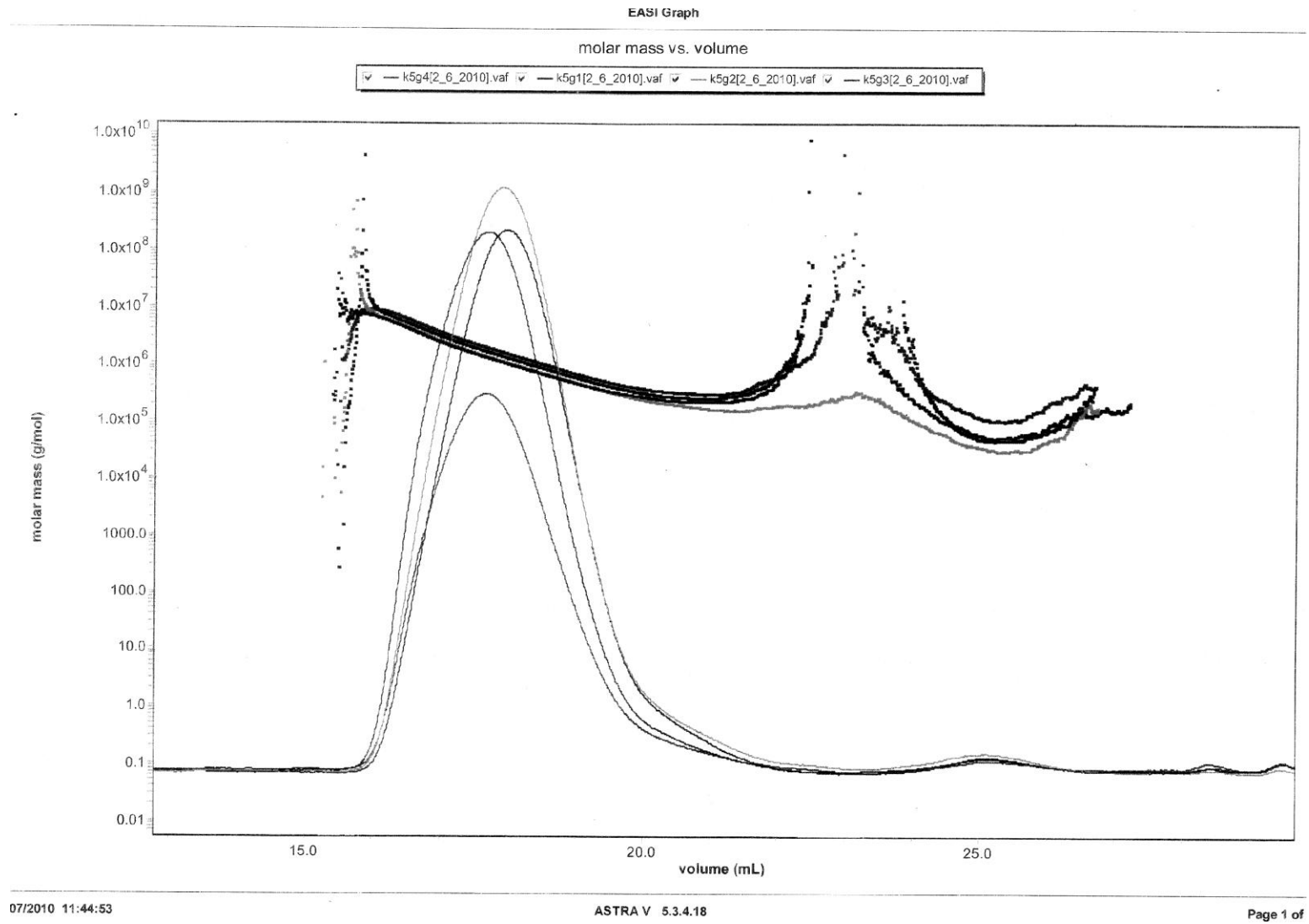


Рис. Б.14. Хроматограма аніонних похідних Д20-ПАА5.

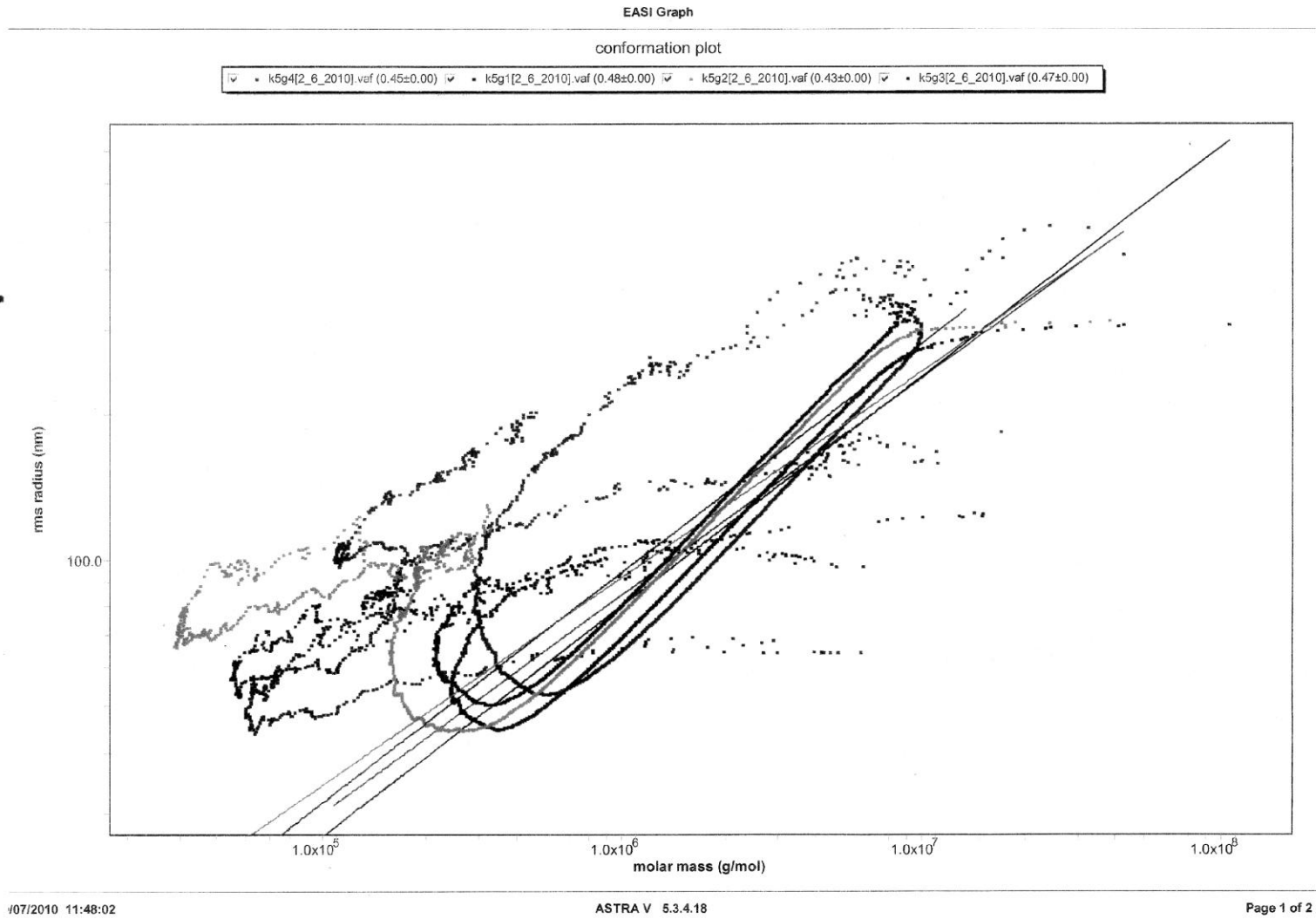


Рис. Б.15. Хромотограма аніонних похідних Д20-ПАА5.

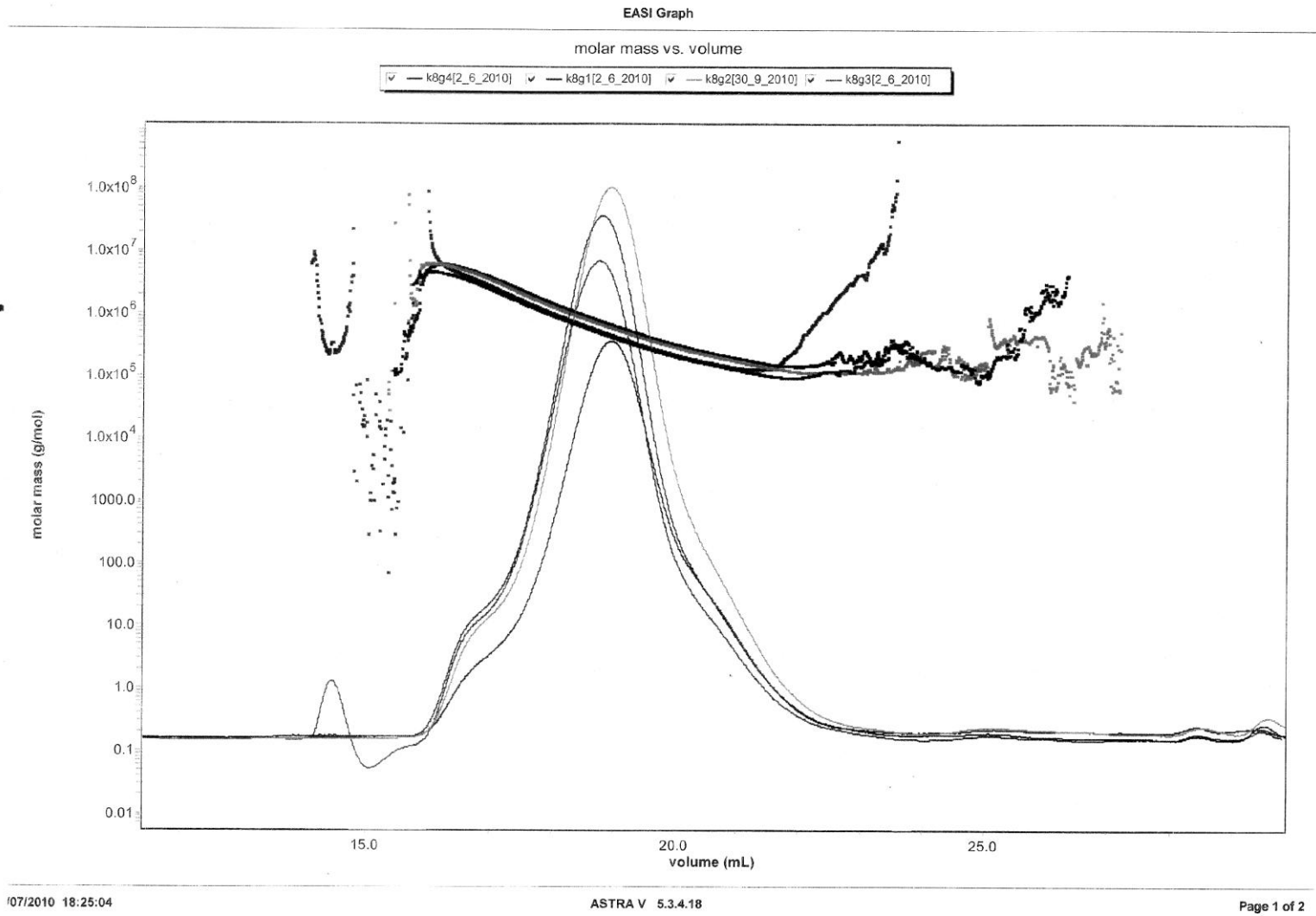


Рис. Б.16. Хроматограма аніонних похідних Д20-ПАА20.

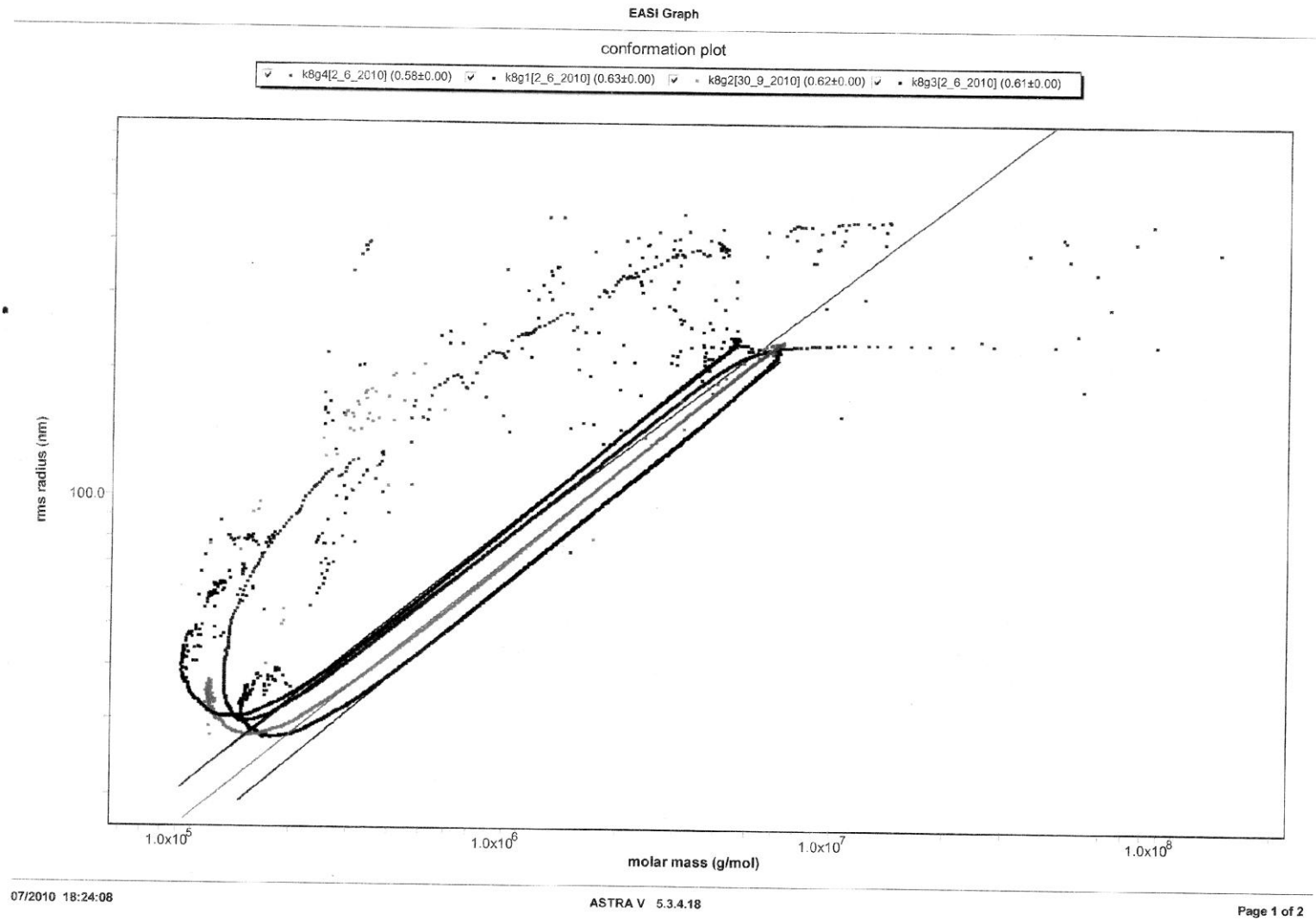


Рис. Б.17. Хроматограма аніонних похідних Д20-ПАА20.

Додаток В Спектри ЯМР

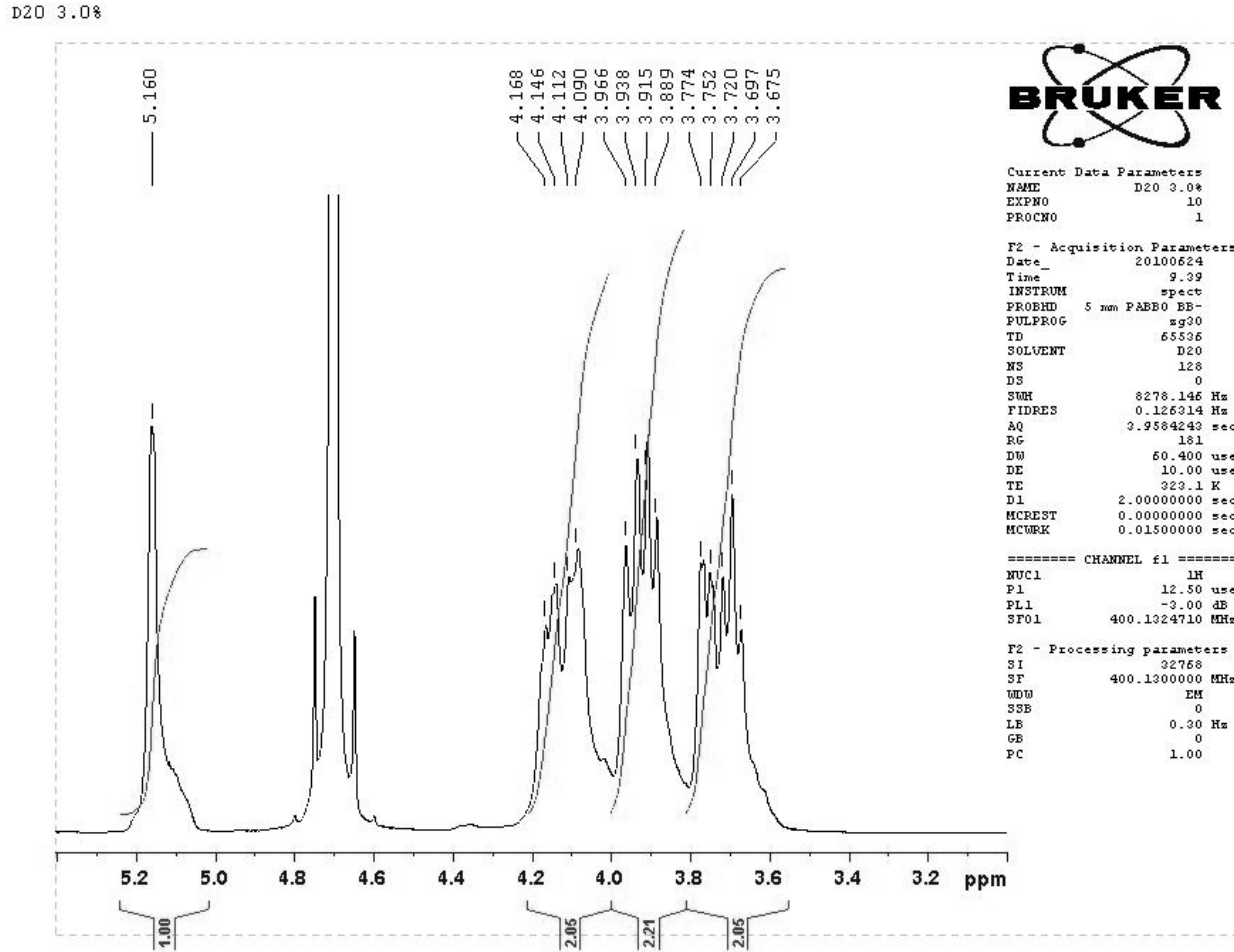
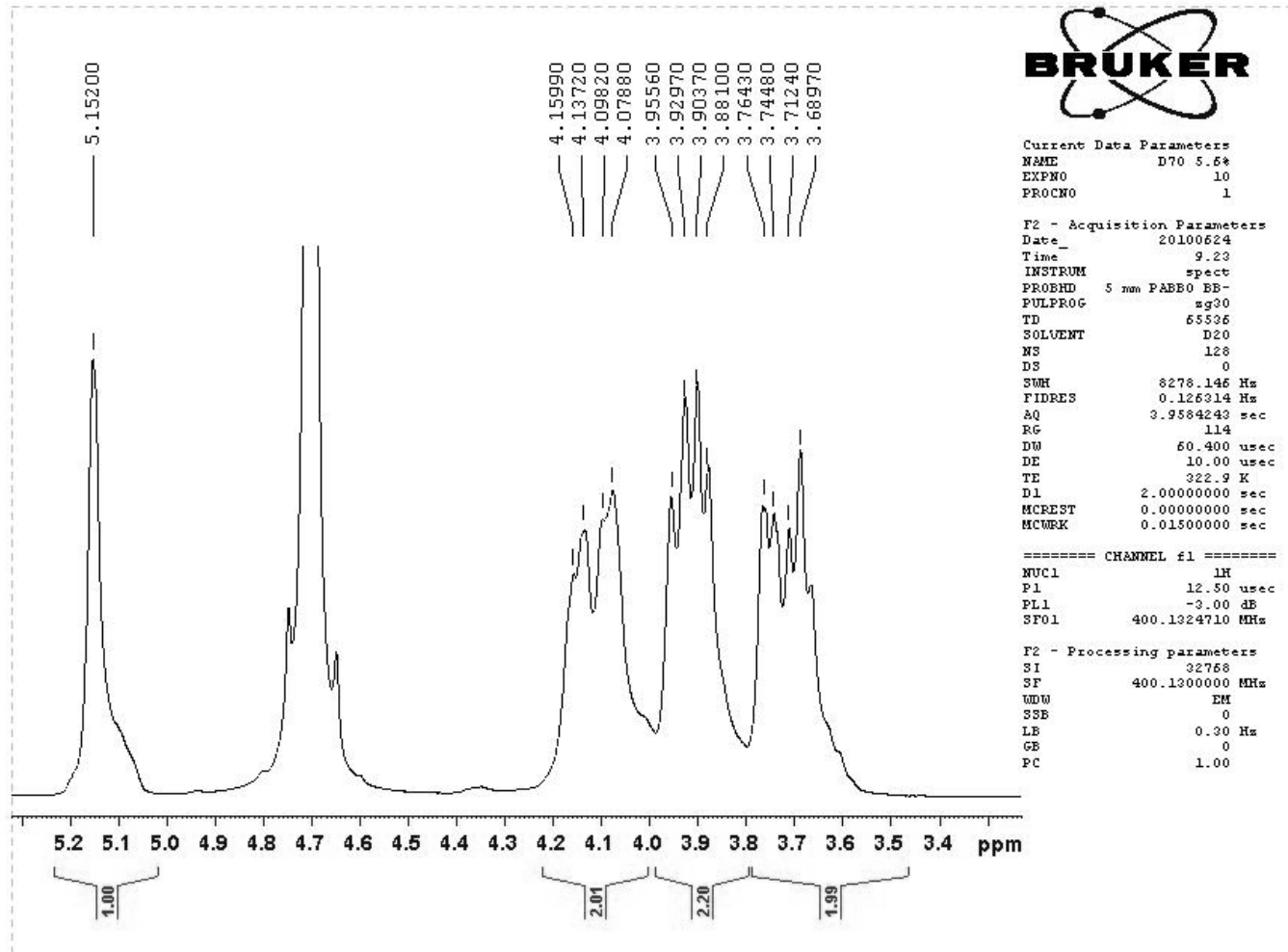


Рис. В.1. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20.

D70 5.9%

Рис. В.2. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70.

с1 0.4%

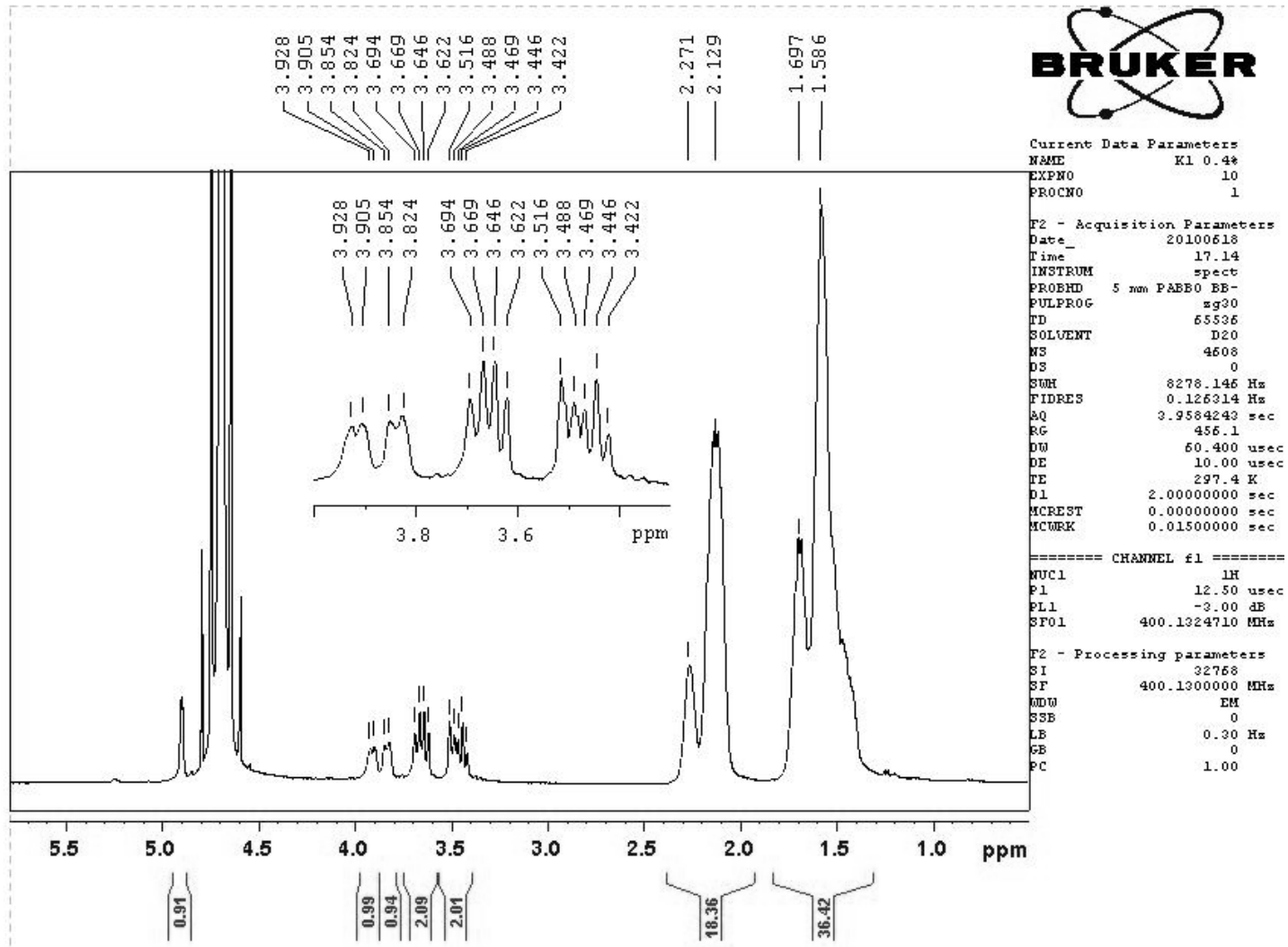


Рис. В.3. Спектр ЯМР на ядрах ¹H Д70-ПАА5.

K1G1

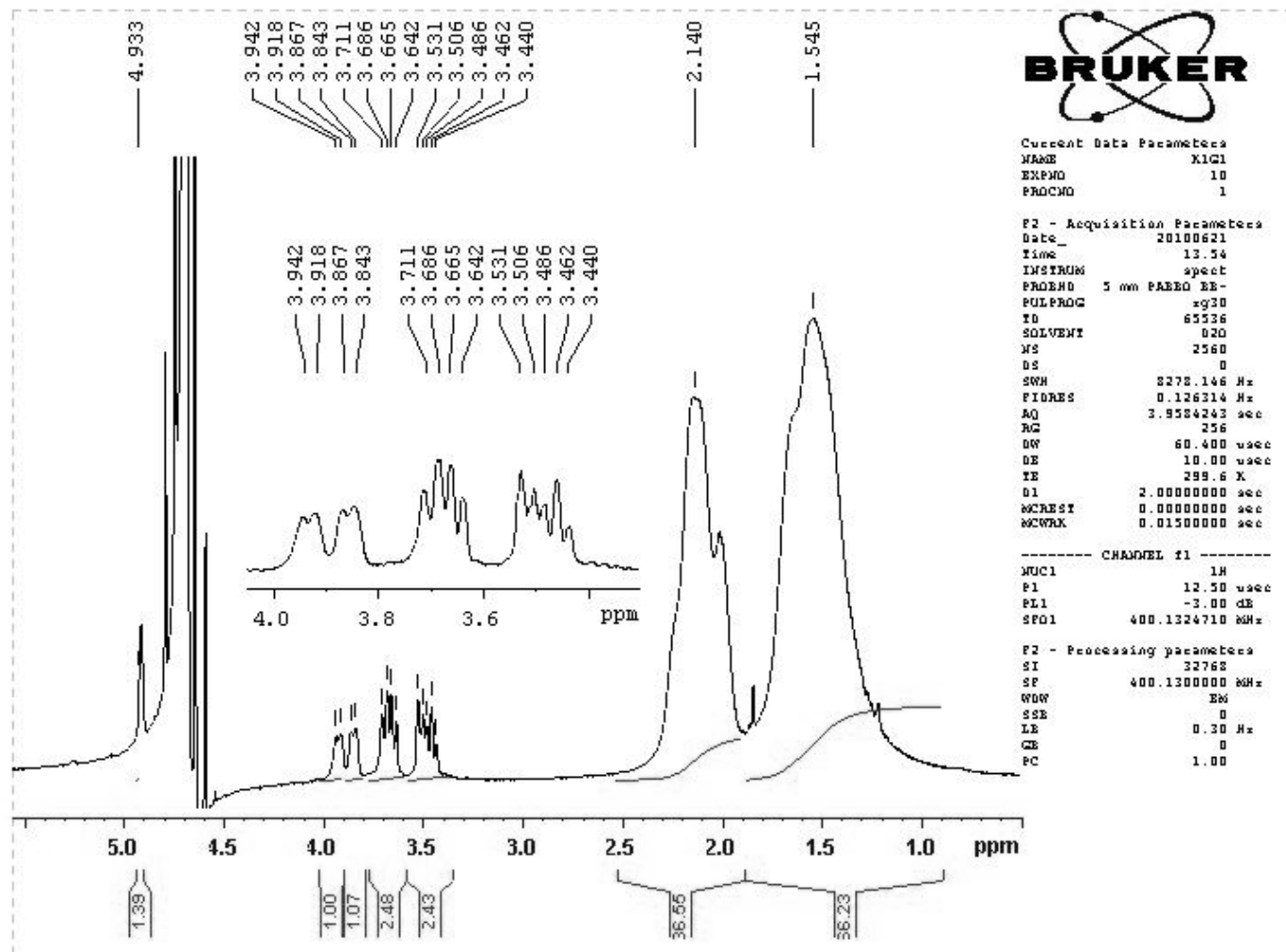
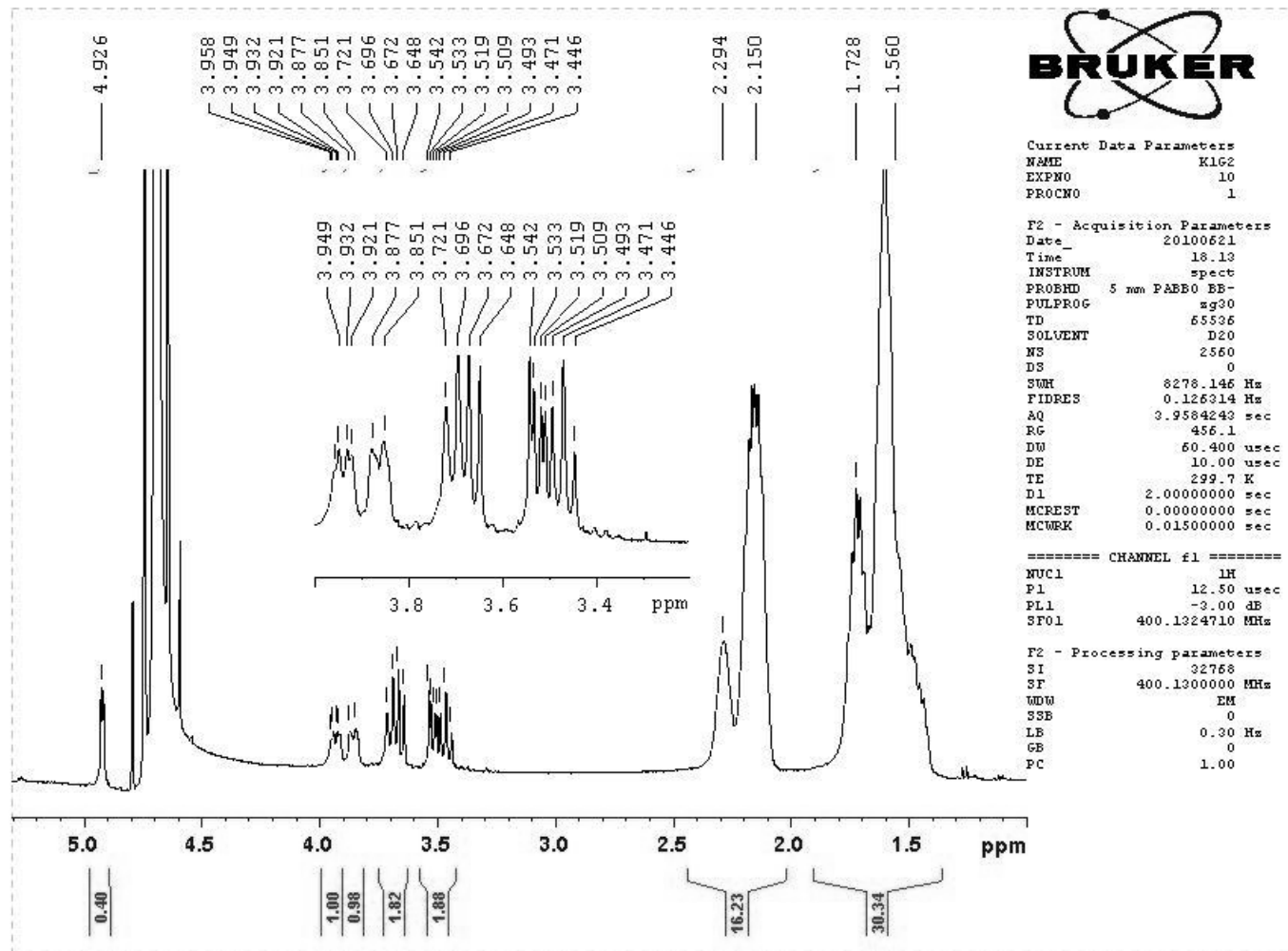


Рис. В.4. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 7,5 хв.

K162

Рис. В.5. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 15 хв.

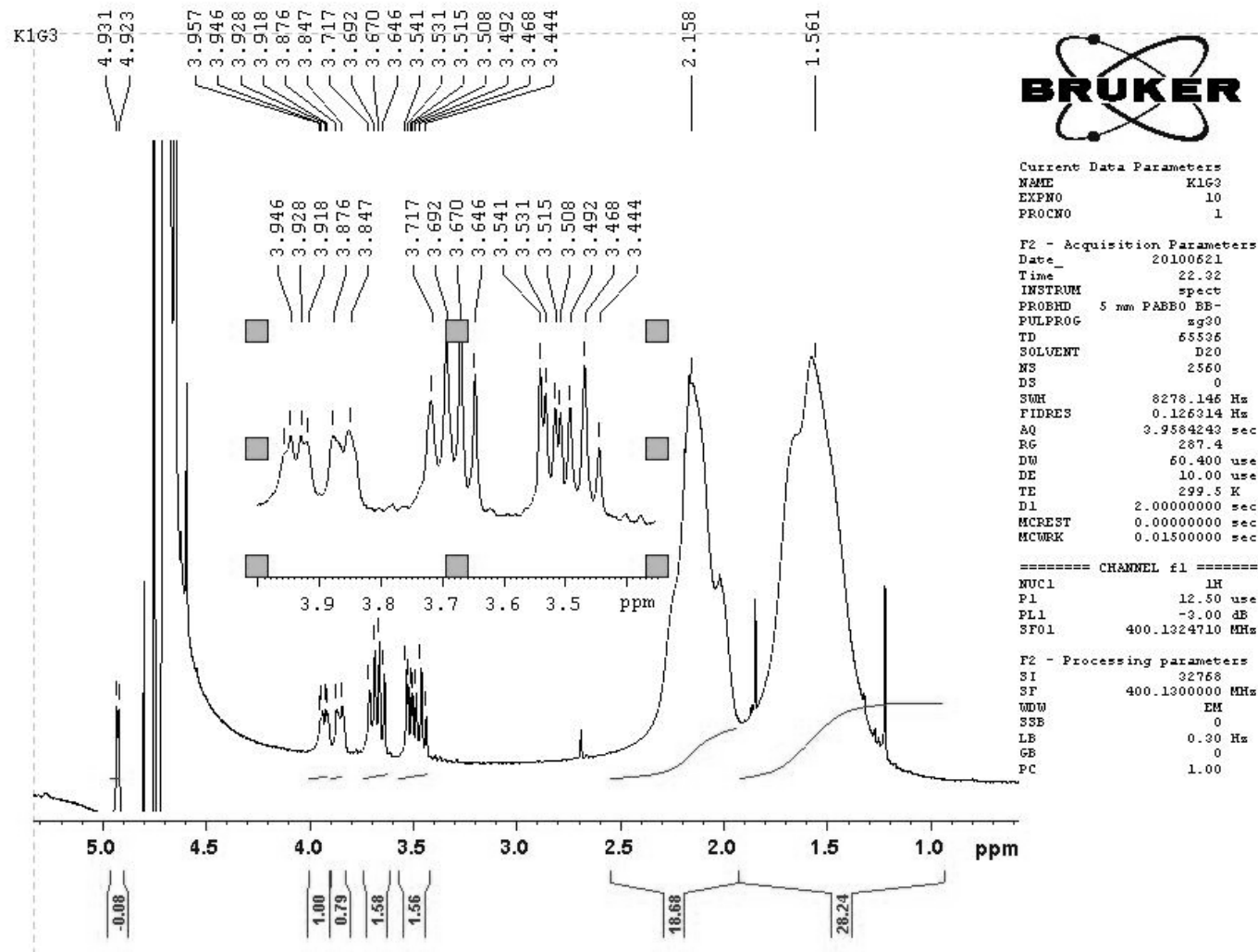


Рис. В.6. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 30 хв.

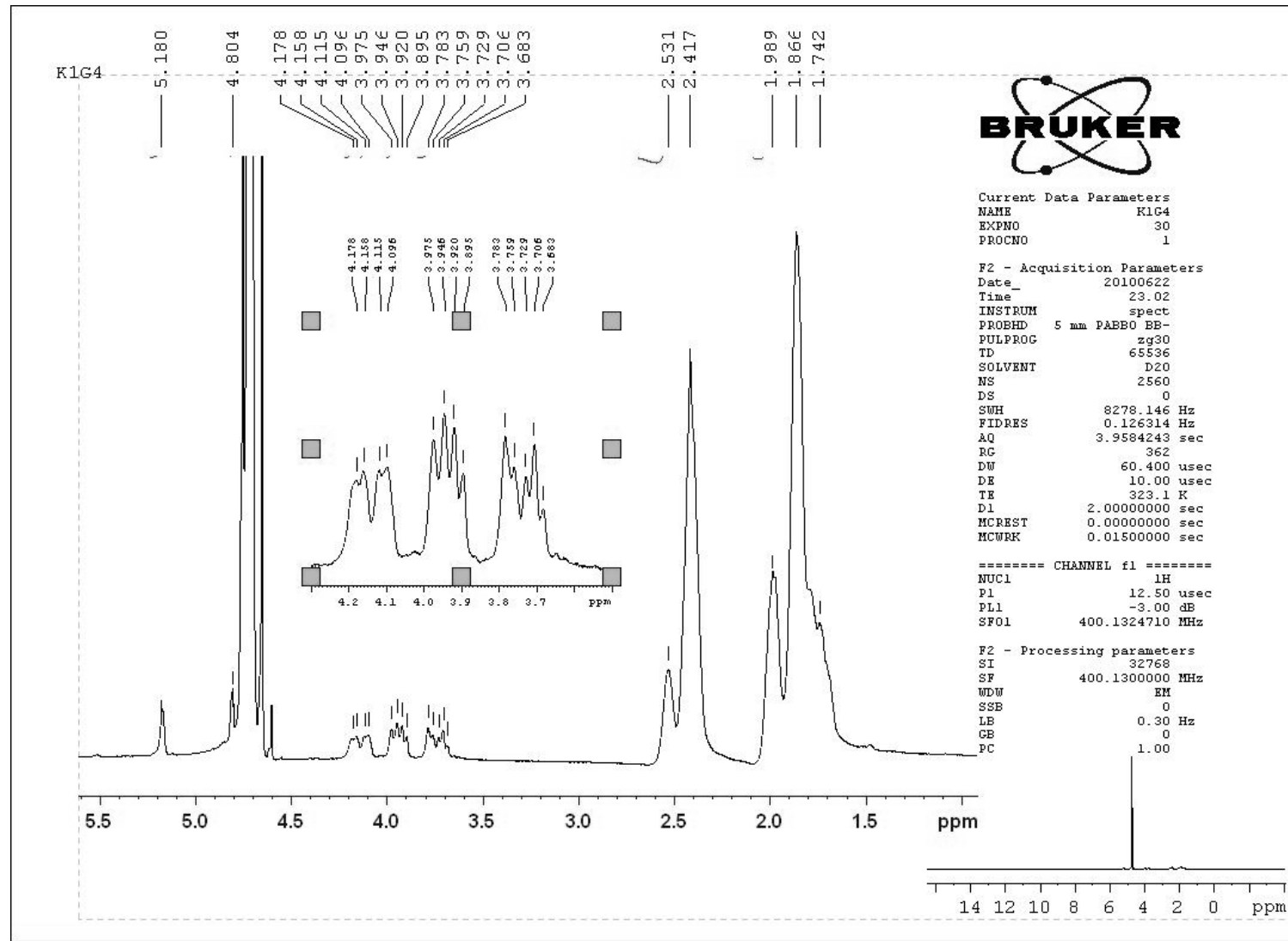


Рис. В.7. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 60 хв.

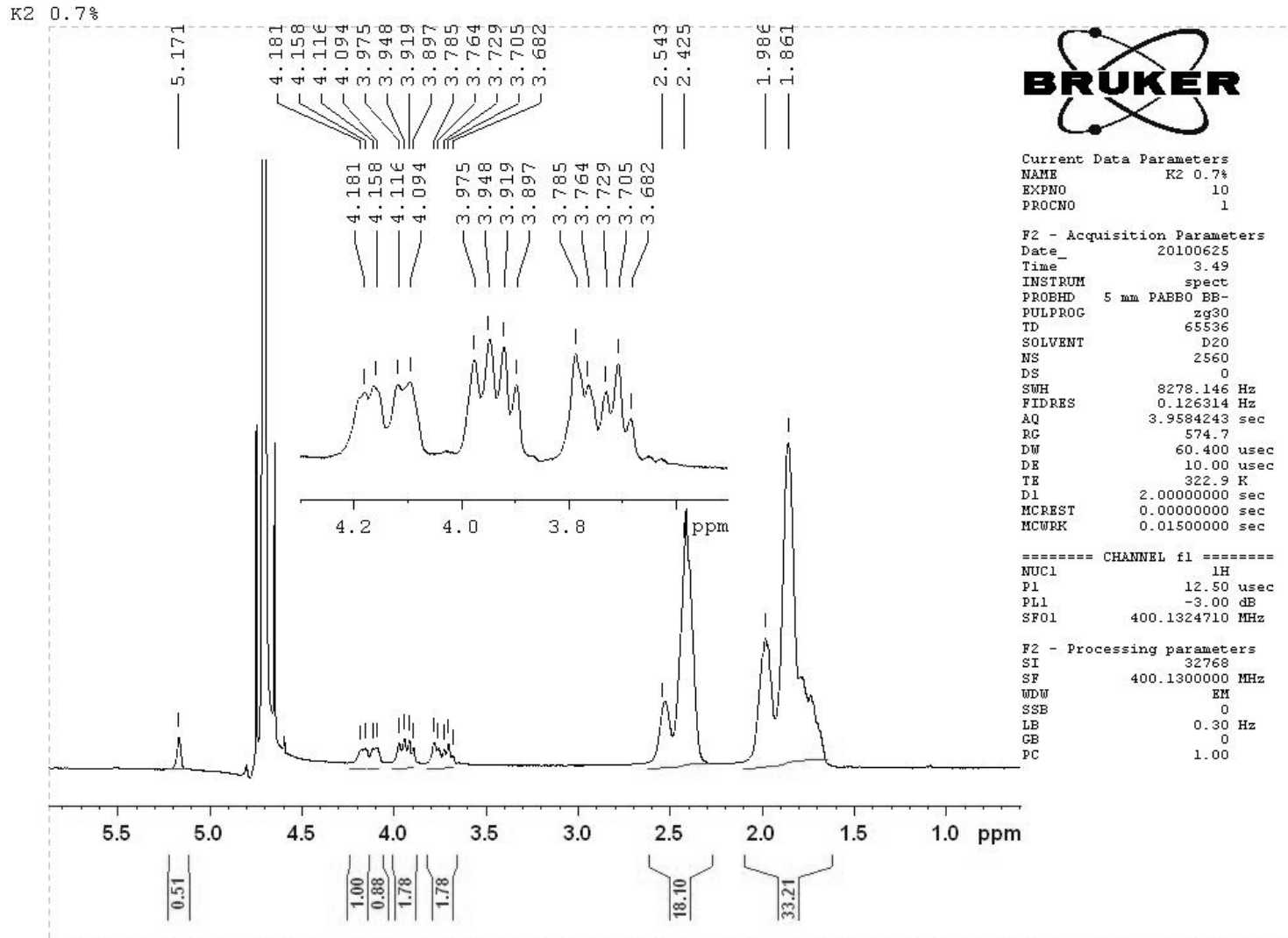


Рис. В.8. Спектр ЯМР на ядрах ¹Н Д70-ПАА10.

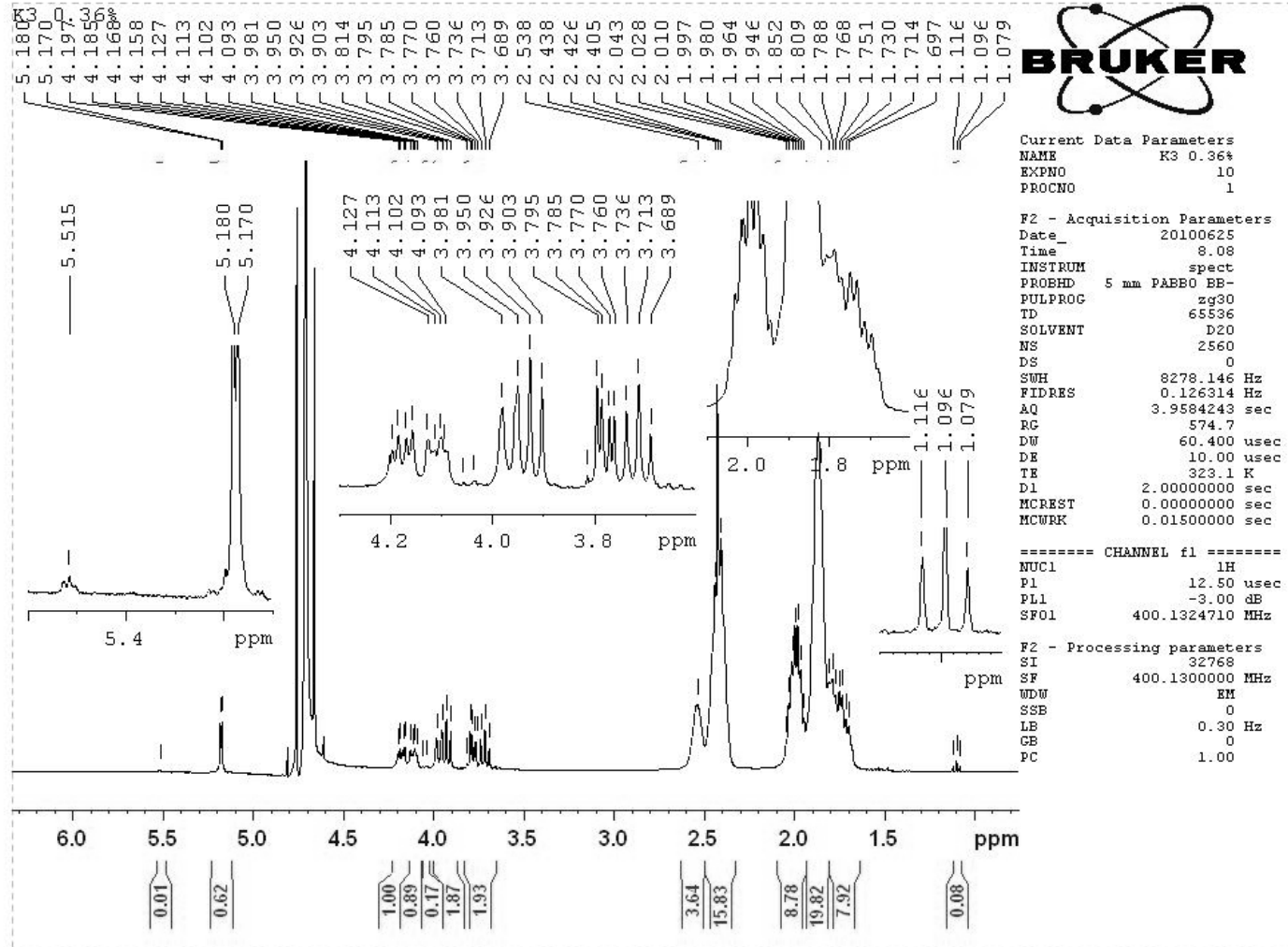


Рис. В.9. Спектр ЯМР на ядрах ¹H Д70-ПАА15.

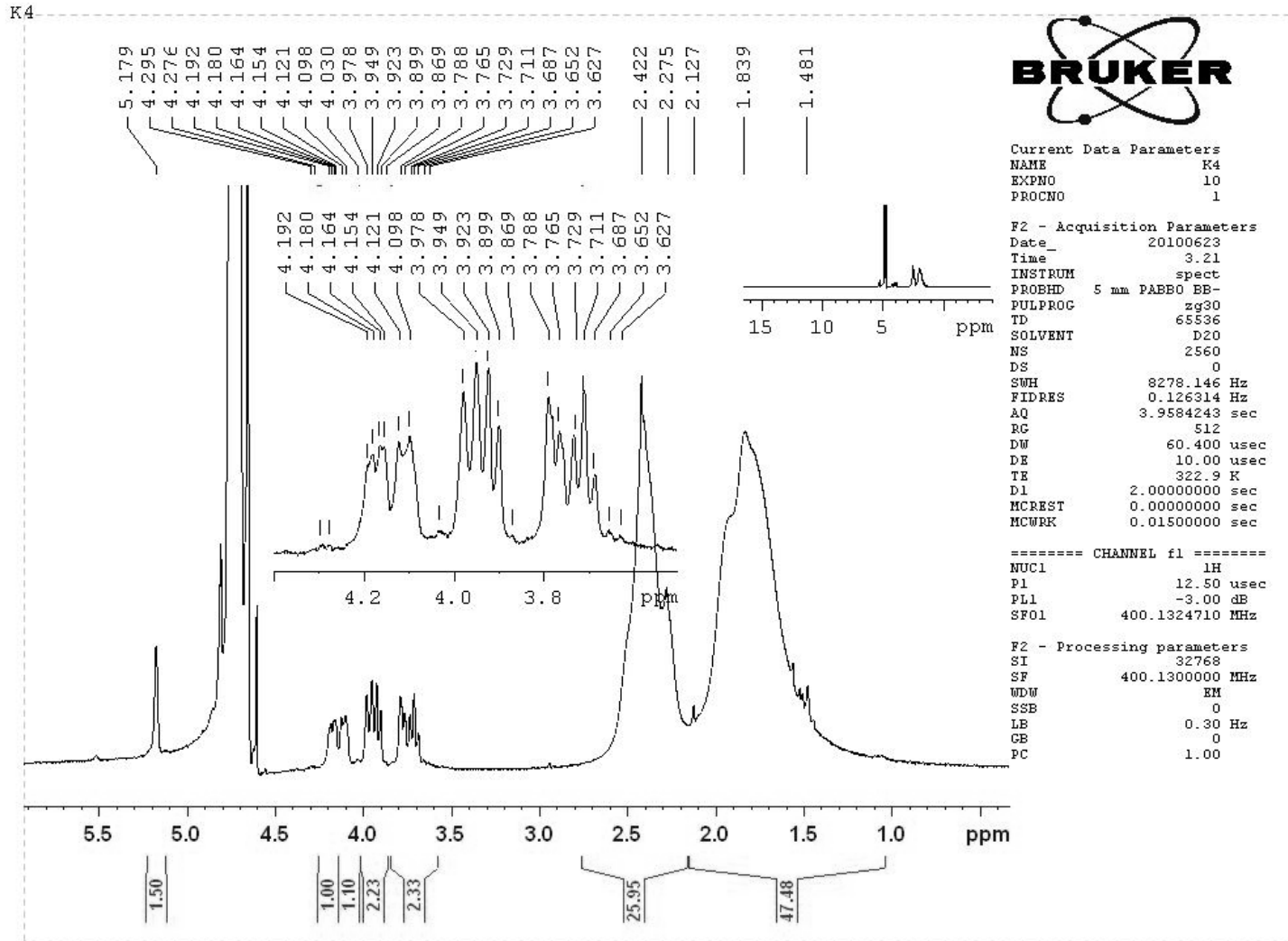


Рис. В.10. Спектр ЯМР на ядрах ¹Н Д70-ПАА20.

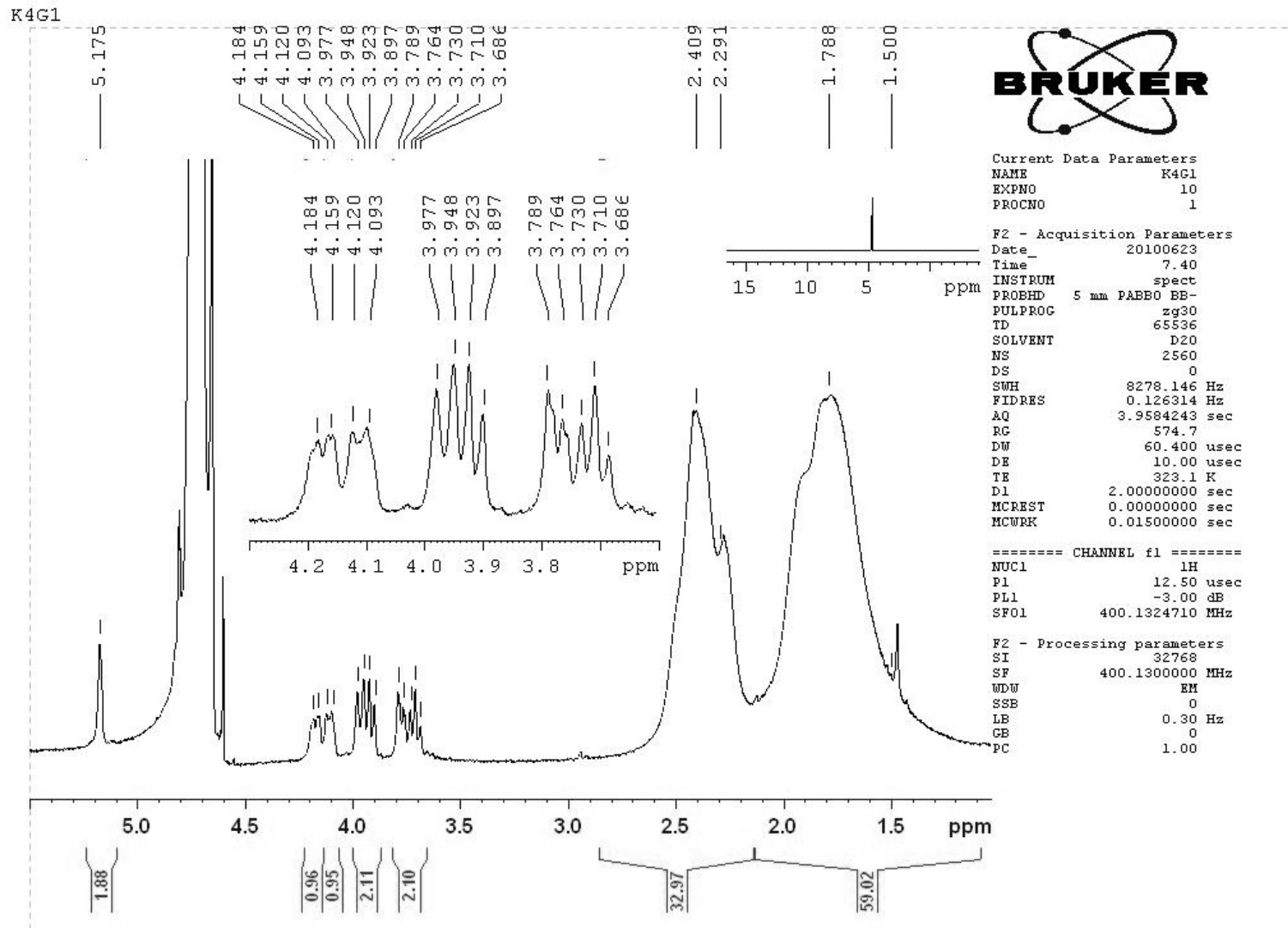


Рис. В.11. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 7,5 хв.

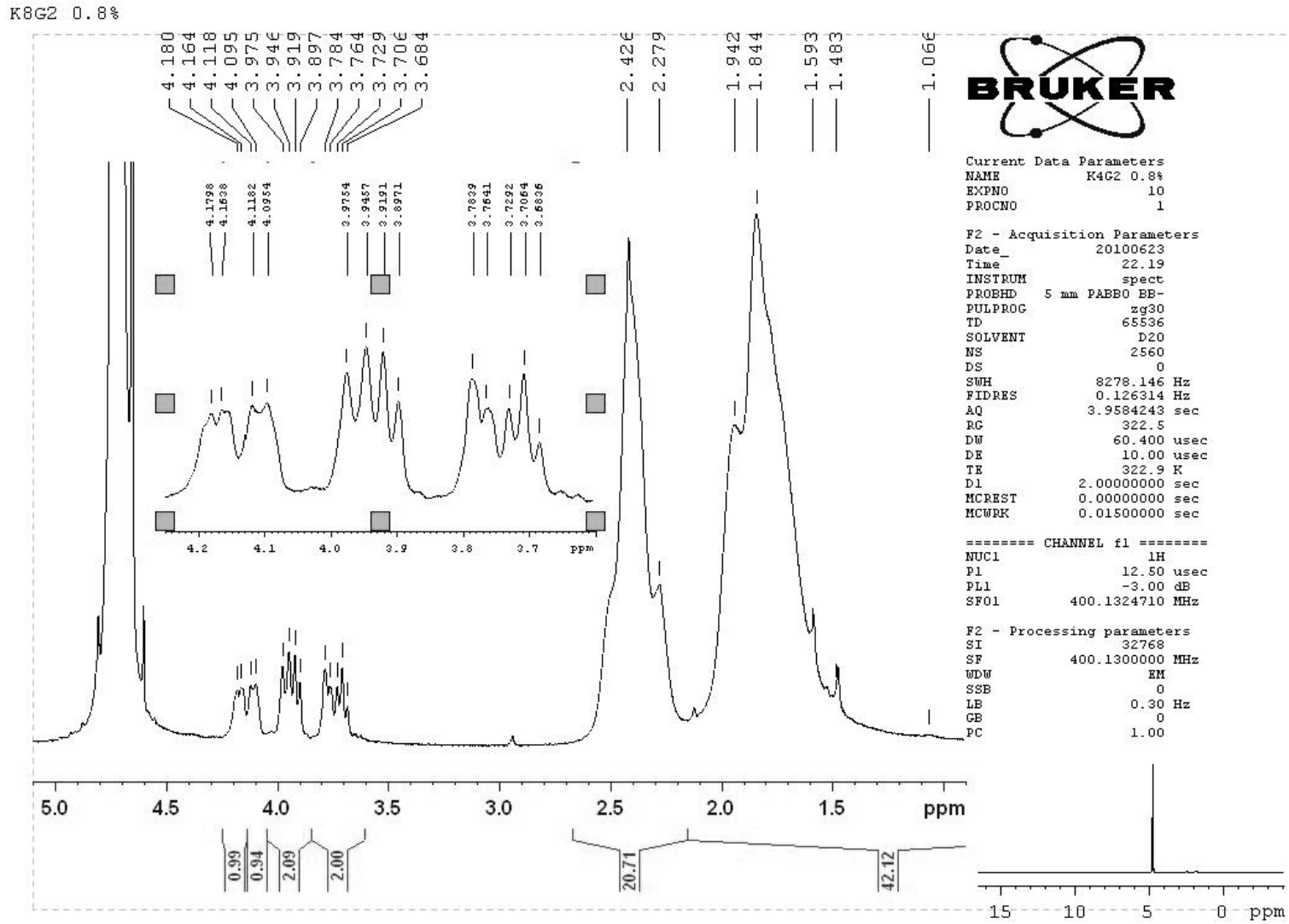
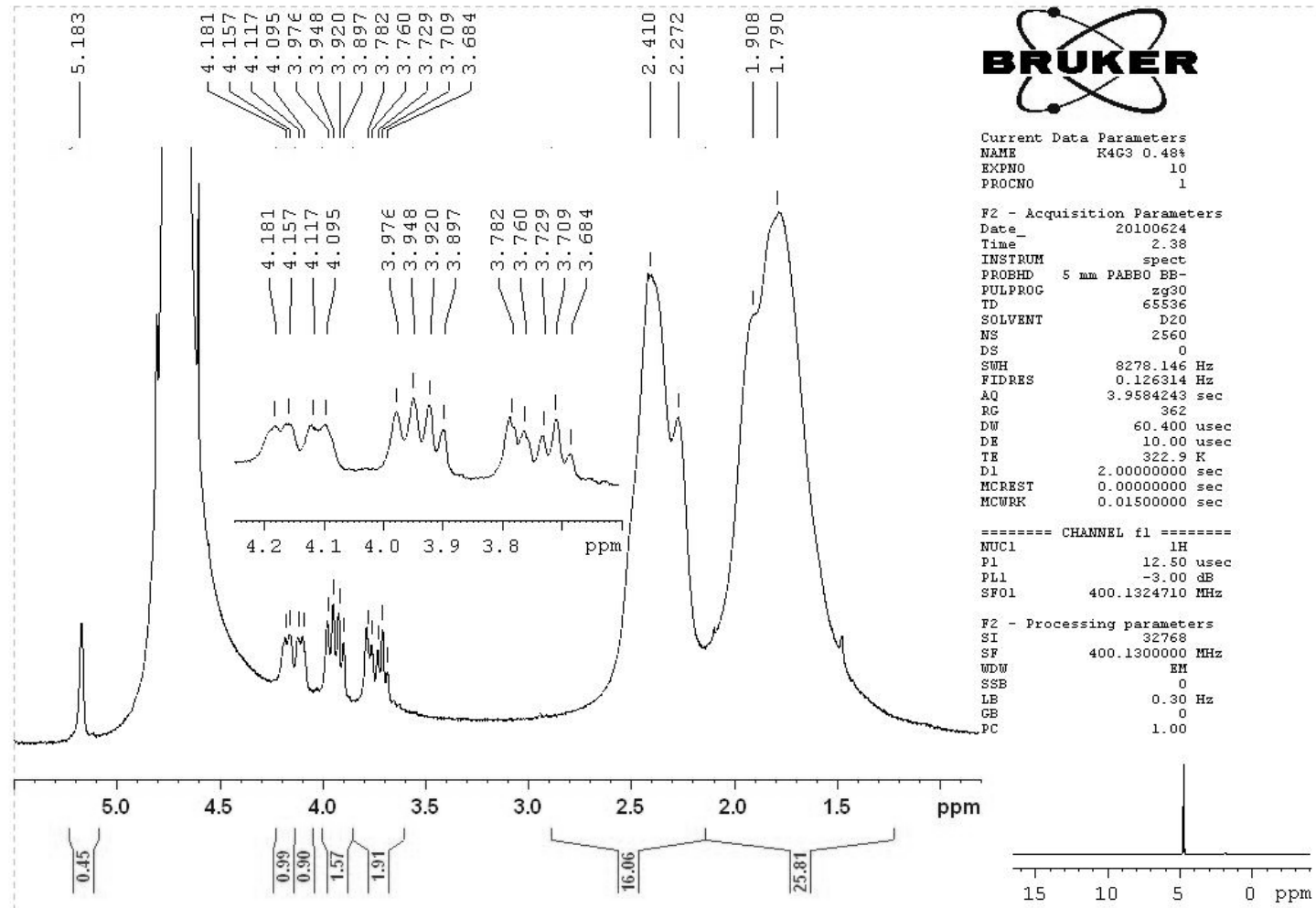
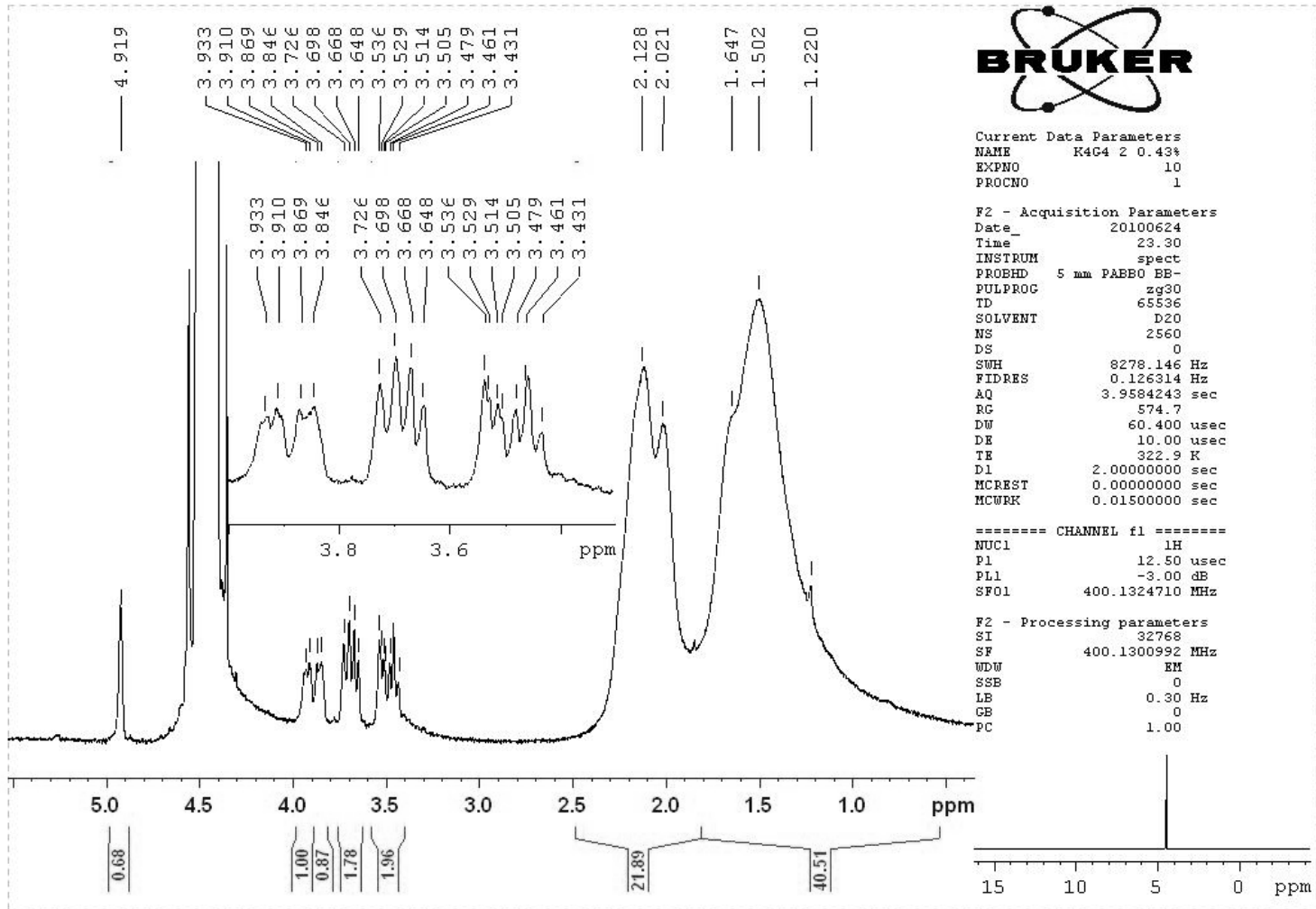


Рис. В.12. Спектр ЯМР на ядрах ¹H Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 15 хв.

K4G3 0.48%

Рис. В.13. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 30 хв.

K4G4 2 0.43%

Рис. В.14. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 60 хв.

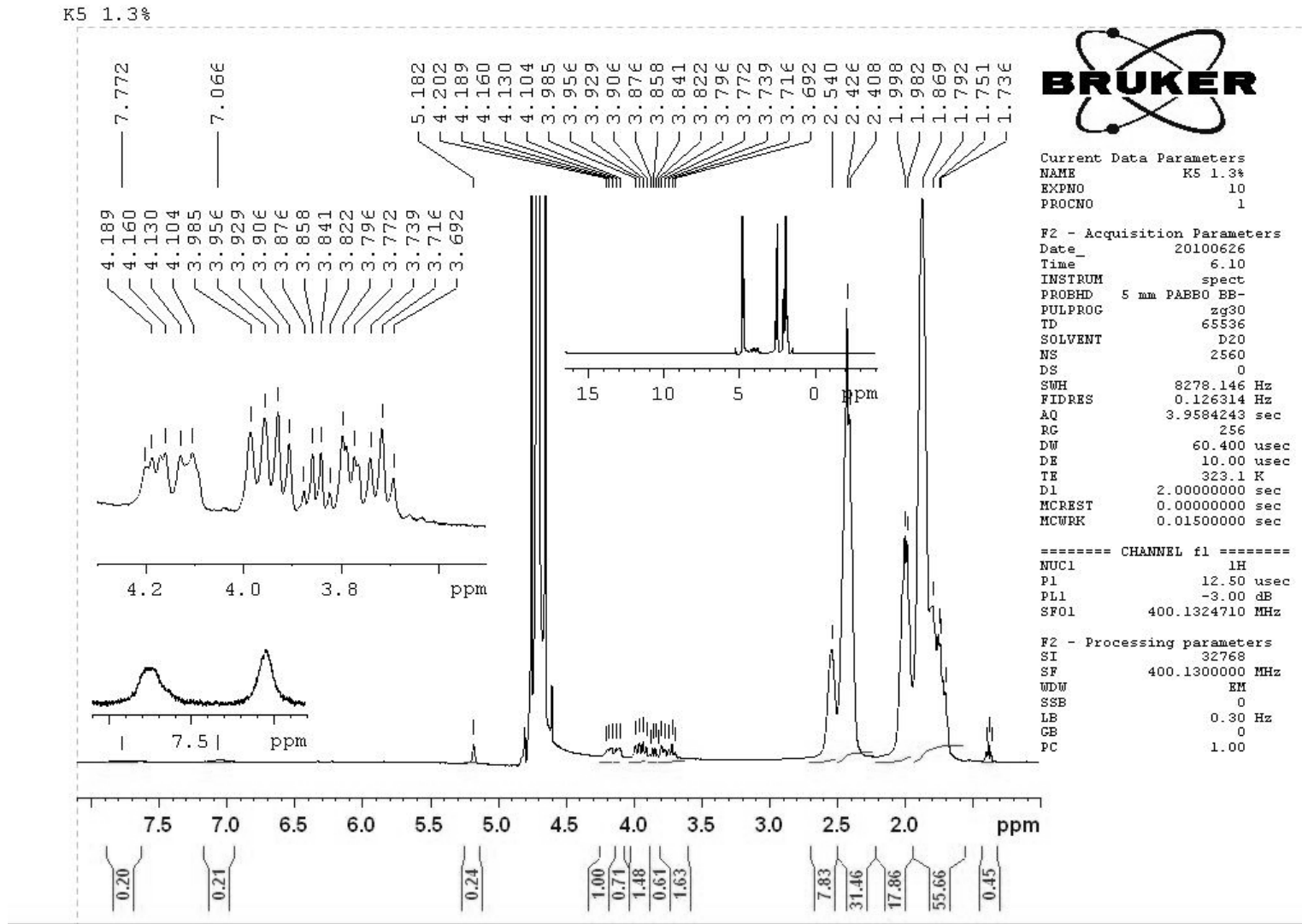


Рис. В.15. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20-ПАА5.

K5G1 0.57%

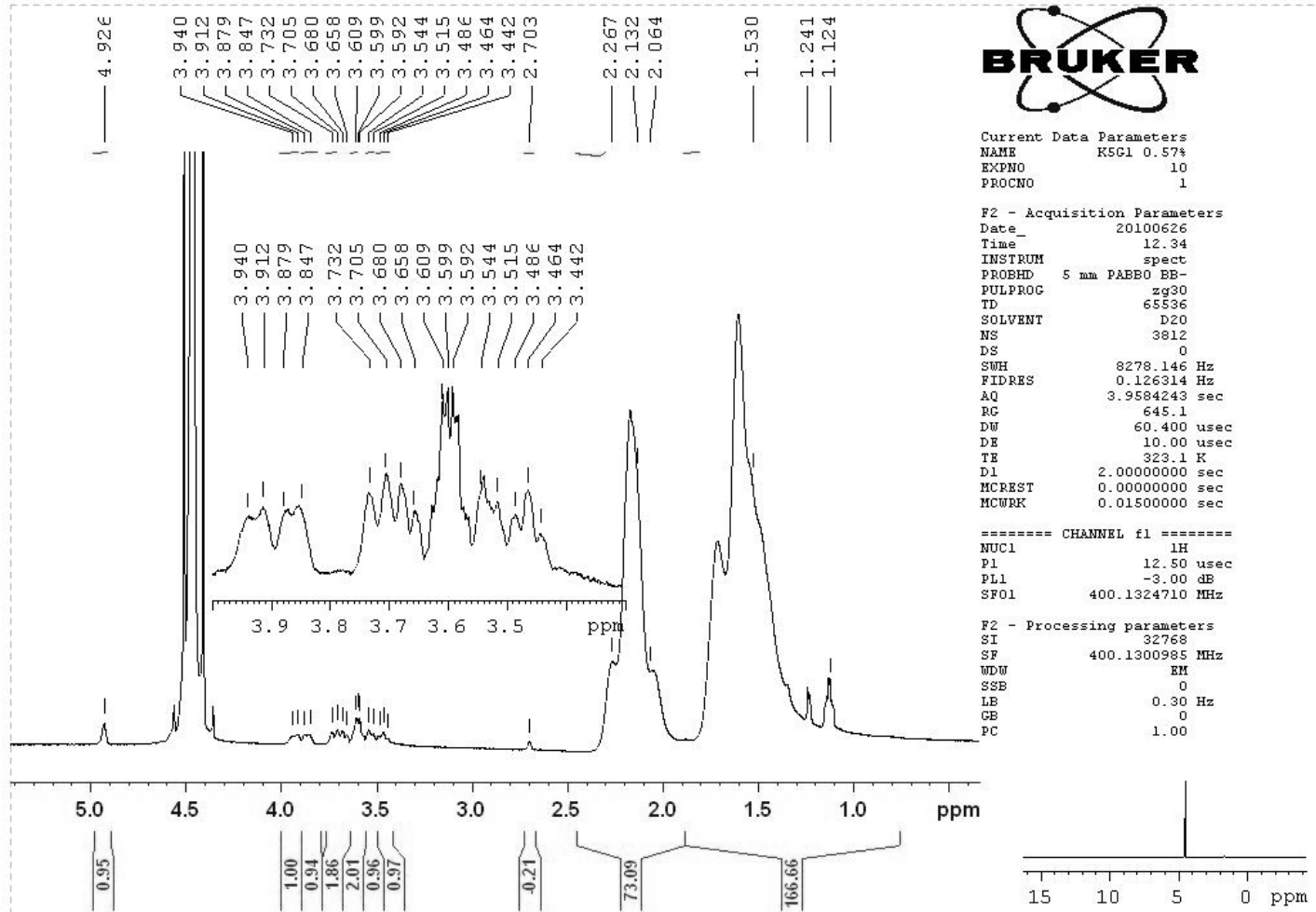


Рис. В.16. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20-ПАА5, гідролізованого протягом 7,5 хв.

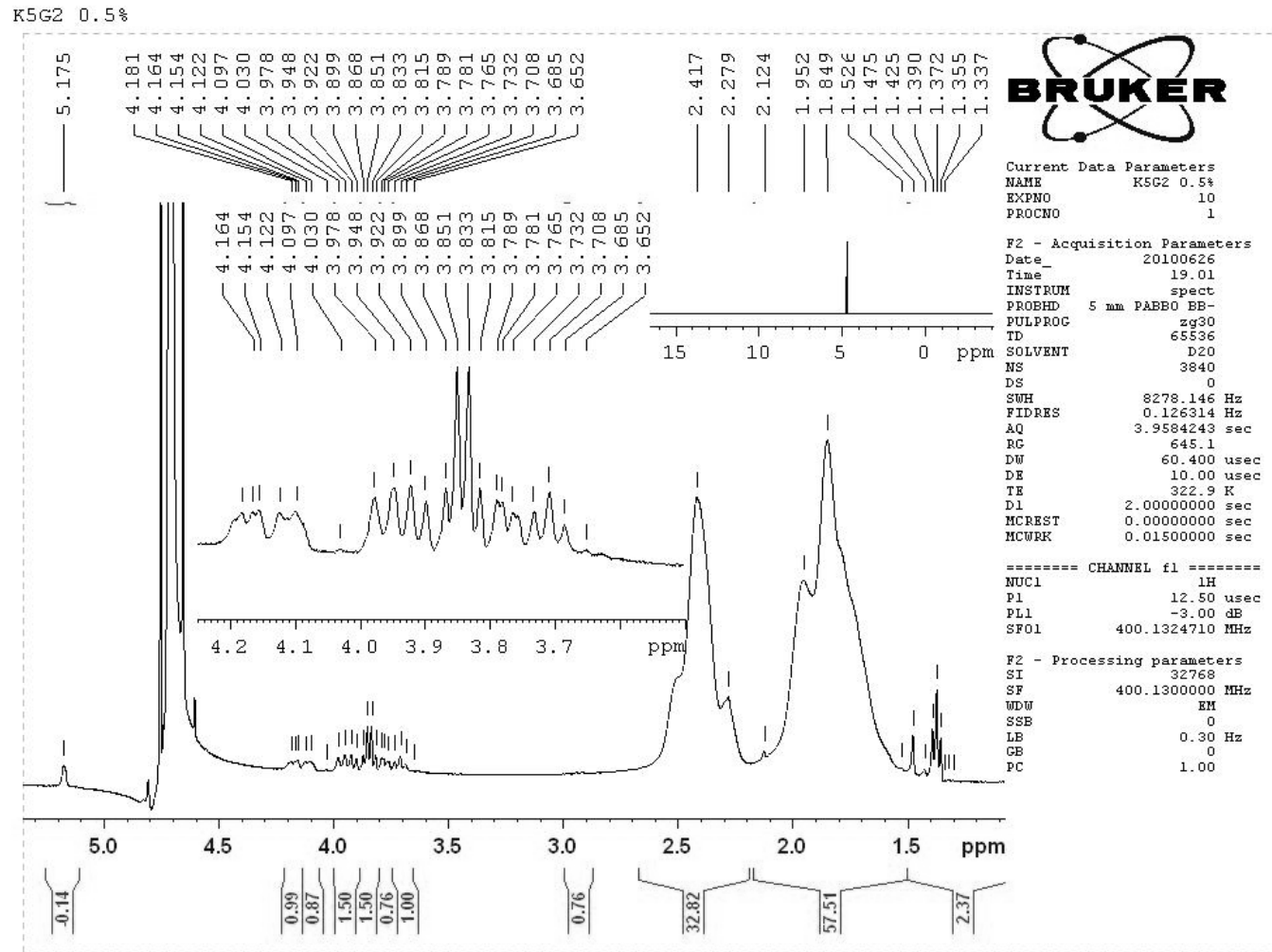


Рис. В.17. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20-ПАА5, гідролізованого протягом 15 хв.

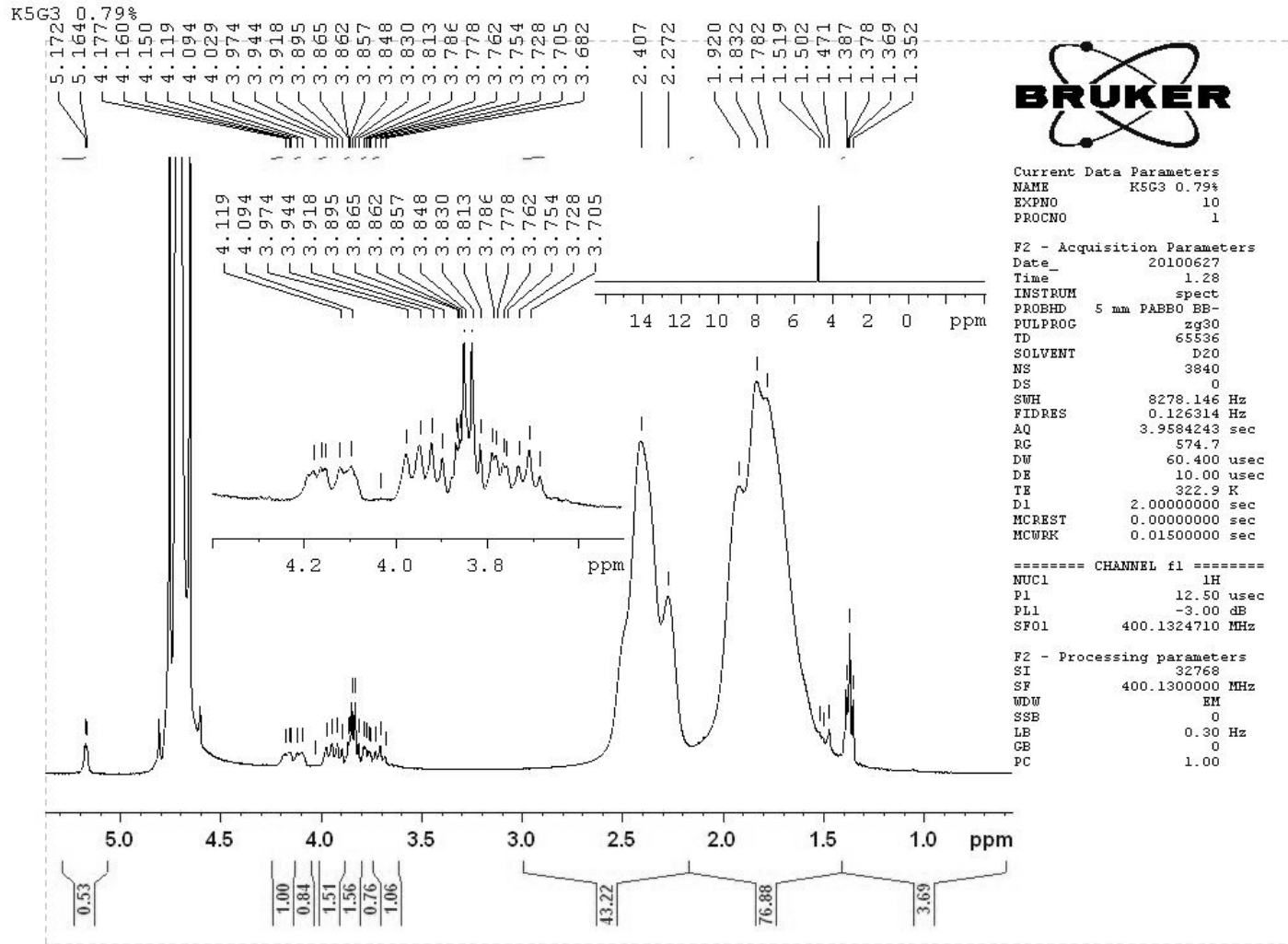


Рис. В.18. Спектр ЯМР на ядрах ¹H Д20-ПАА5, гідролізованого протягом 30 хв.

K5G4 0.5% LONG TIME

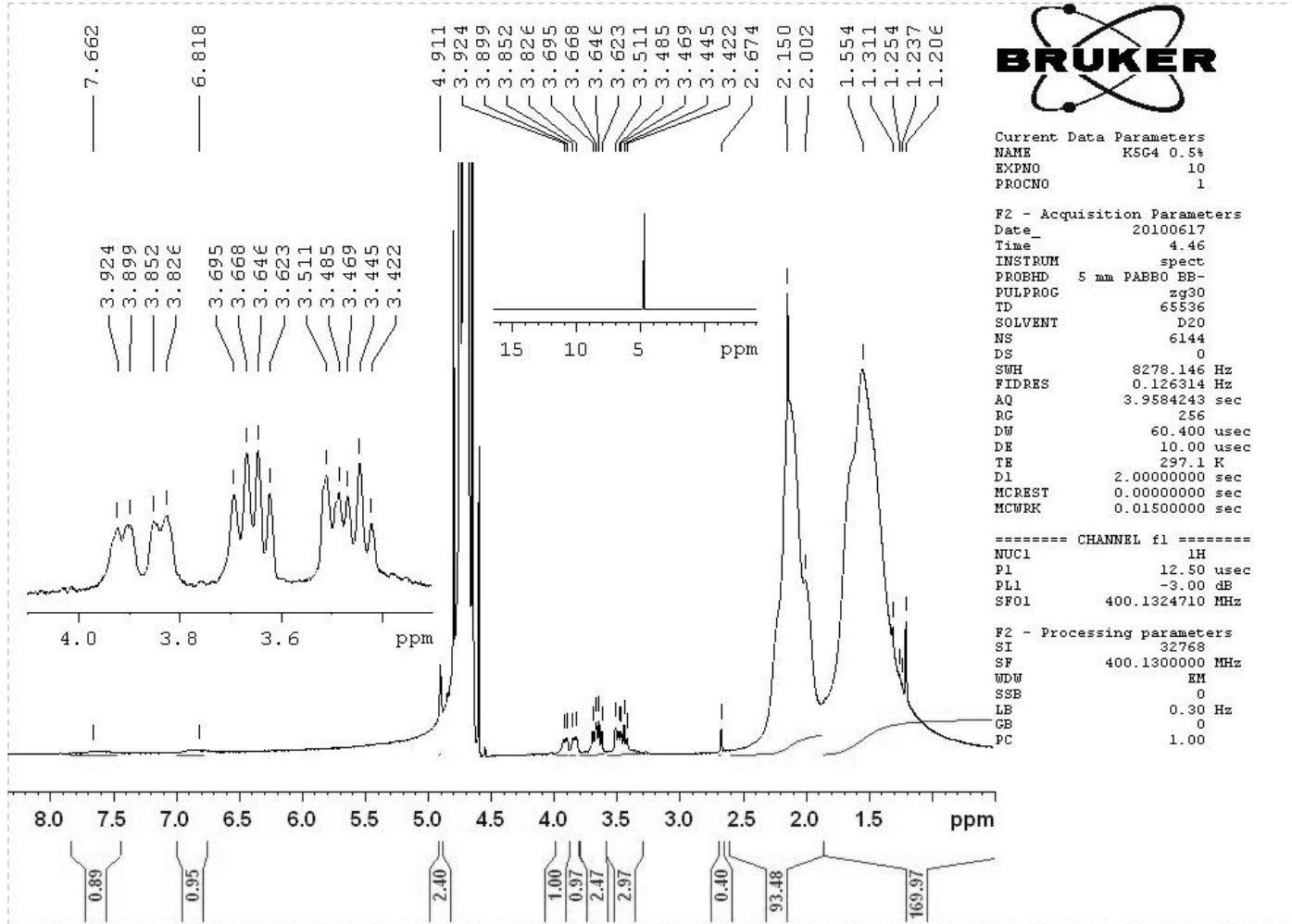


Рис. В.19. Спектр ЯМР на ядрах ¹Н Д20-ПАА5, гідролізованого протягом 60 хв.

K6 0.5%

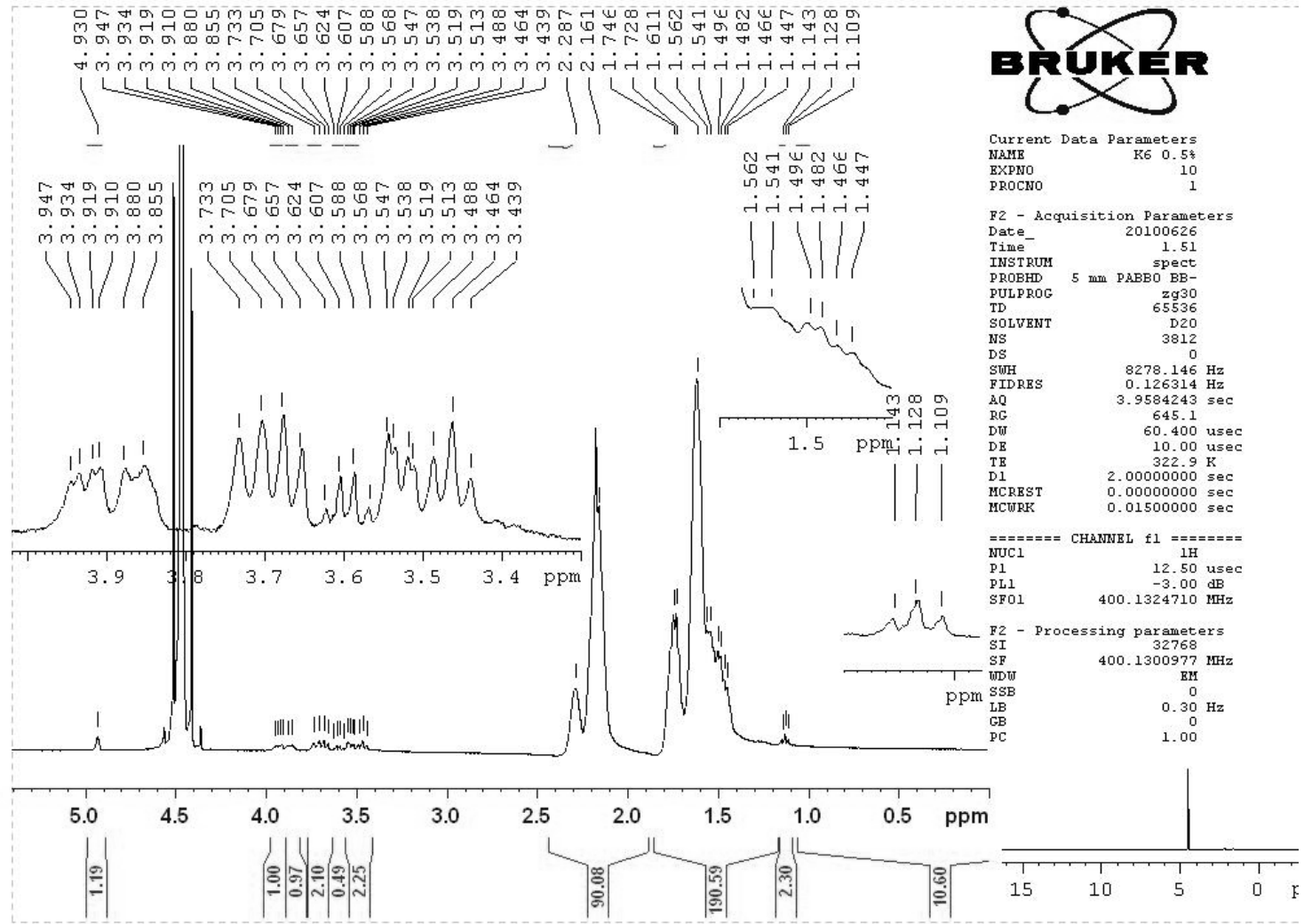


Рис. В.20. Спектр ЯМР на ядрах ¹H Д20-ПАА10

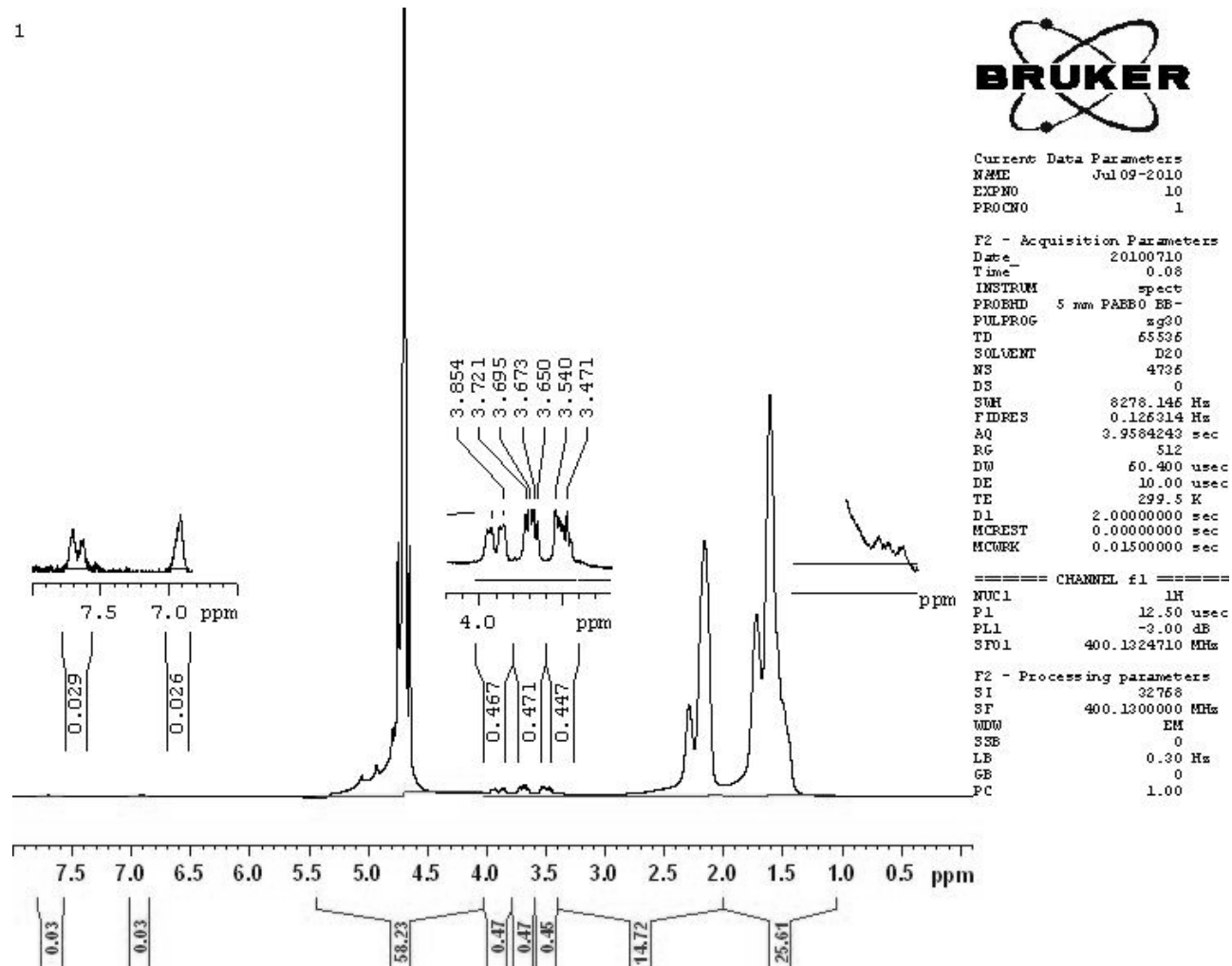


Рис. В.21. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20-ПАА15.

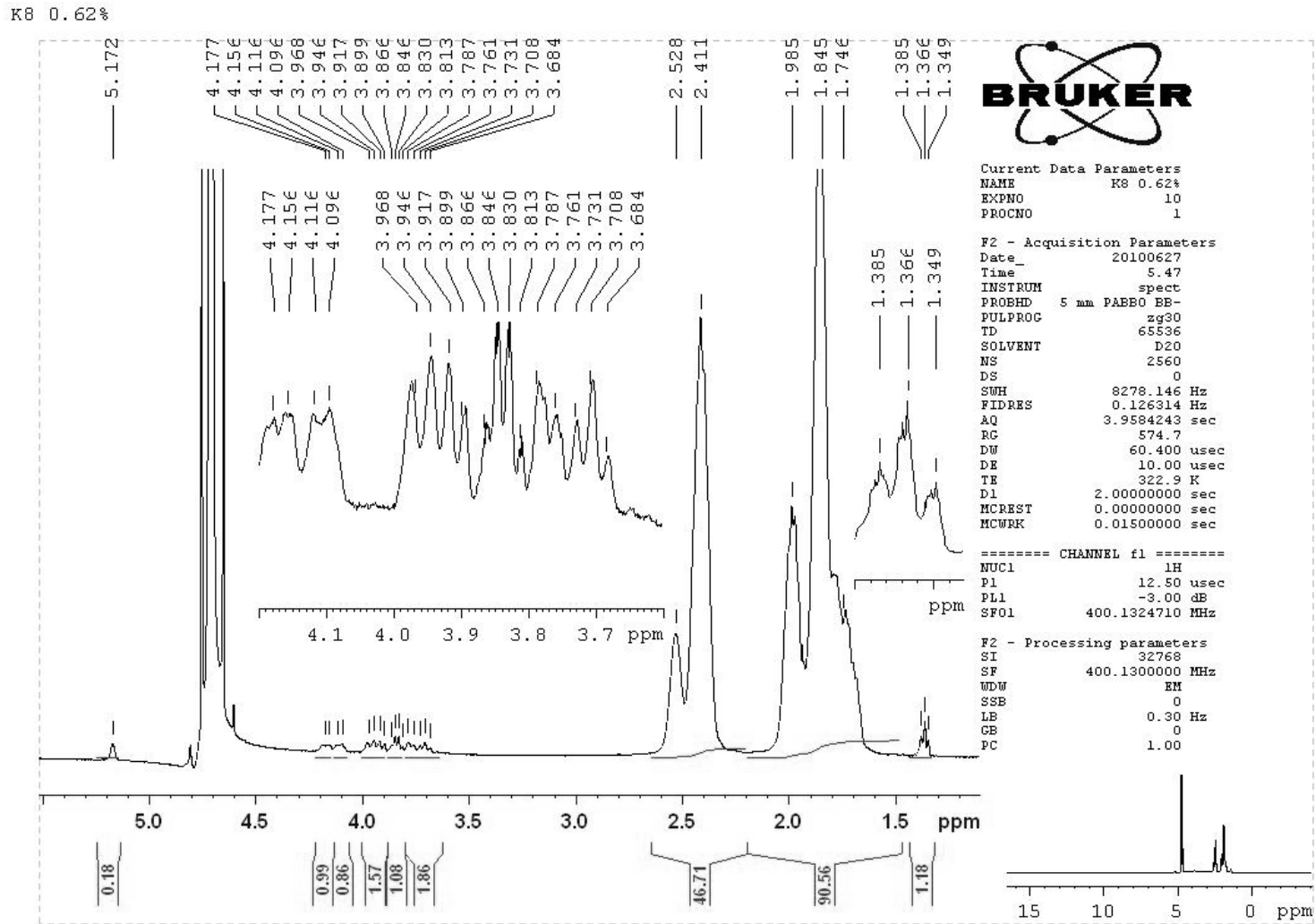


Рис. В.22. Спектр ЯМР на ядрах ¹Н Д20-ПАА20.

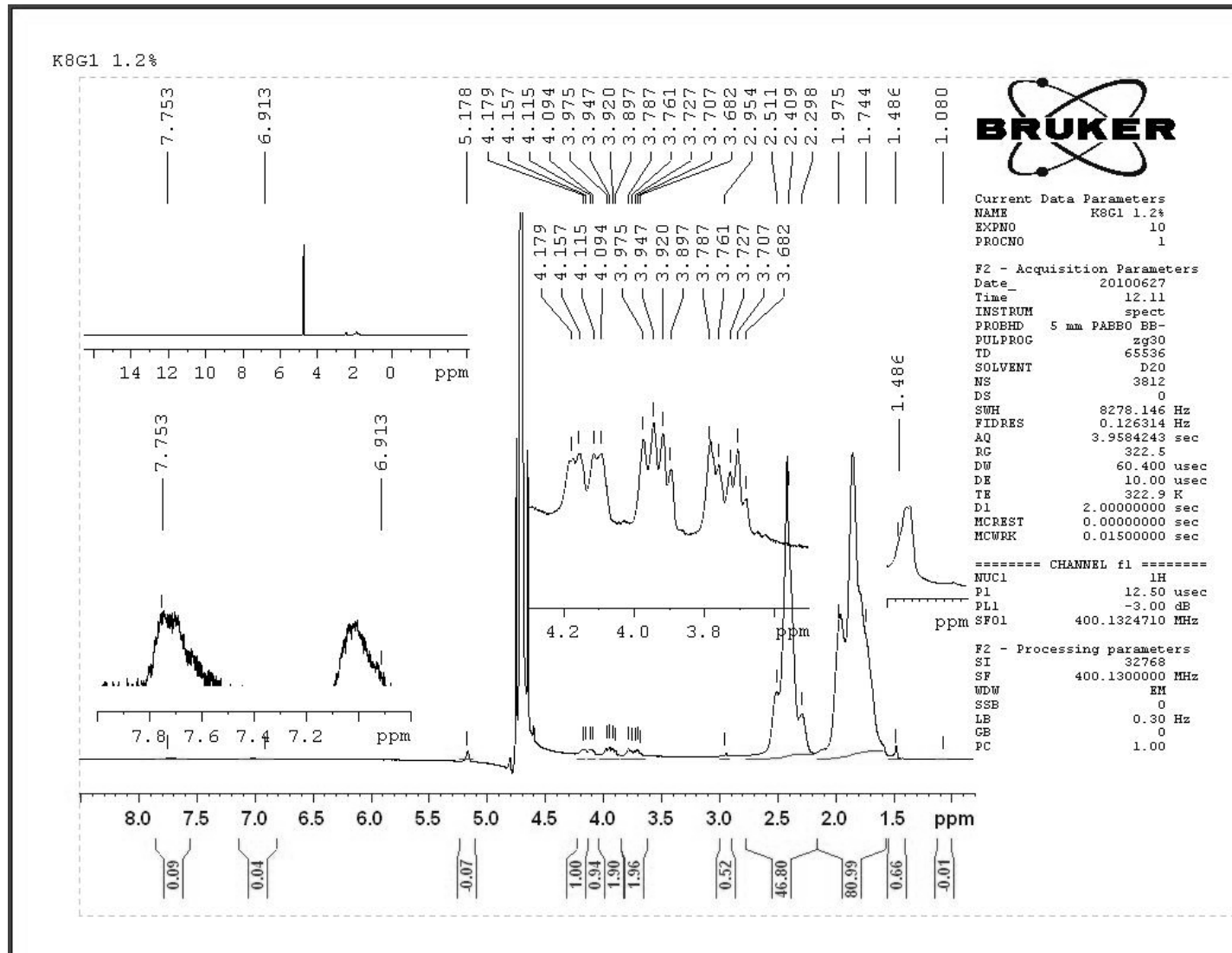


Рис. В.23. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20-ПАА20, гідролізованого протягом 7,5 хв.

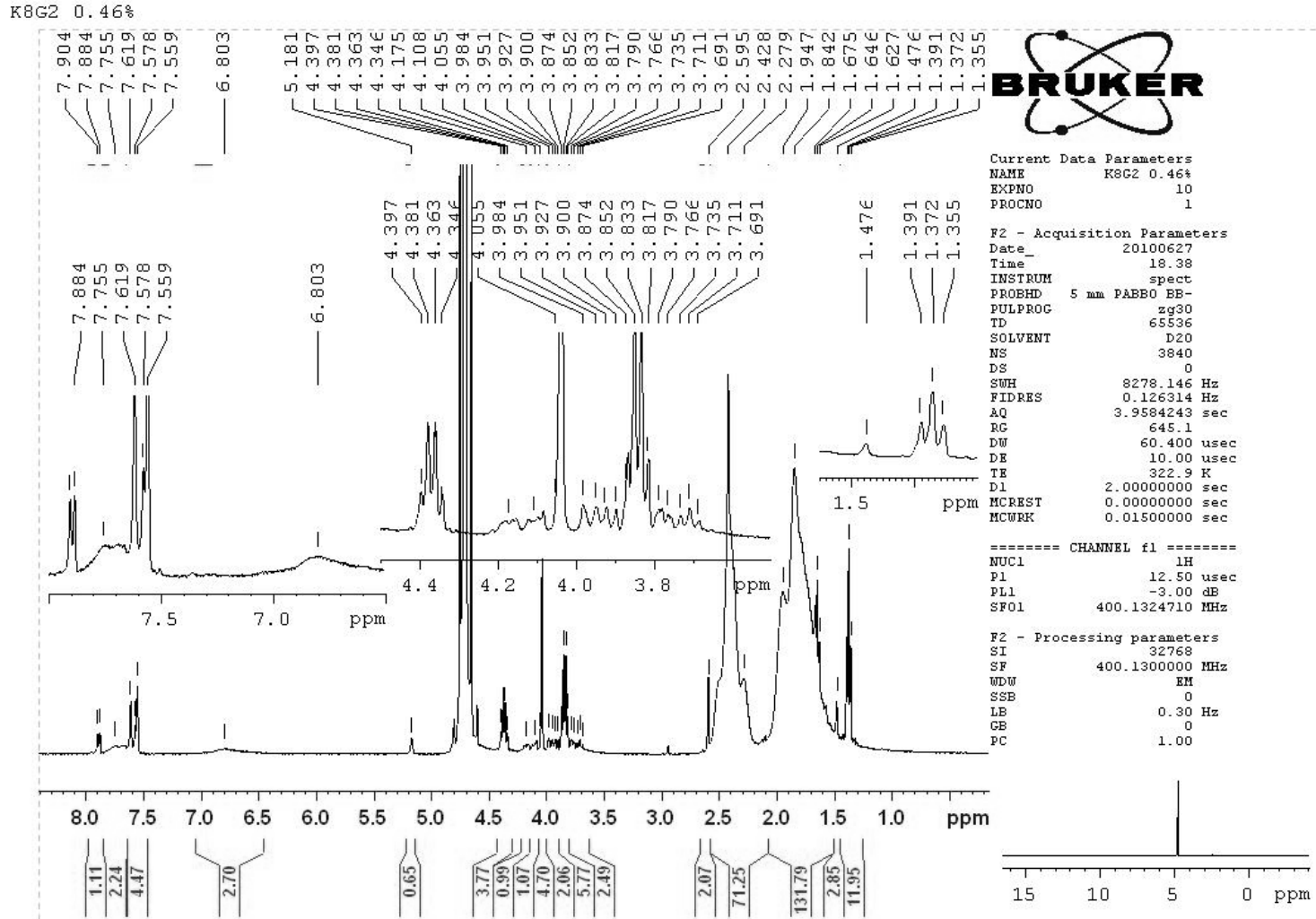


Рис. В.24. Спектр ЯМР на ядрах ¹H Д20-ПАА20, гідролізованого протягом 15 хв.

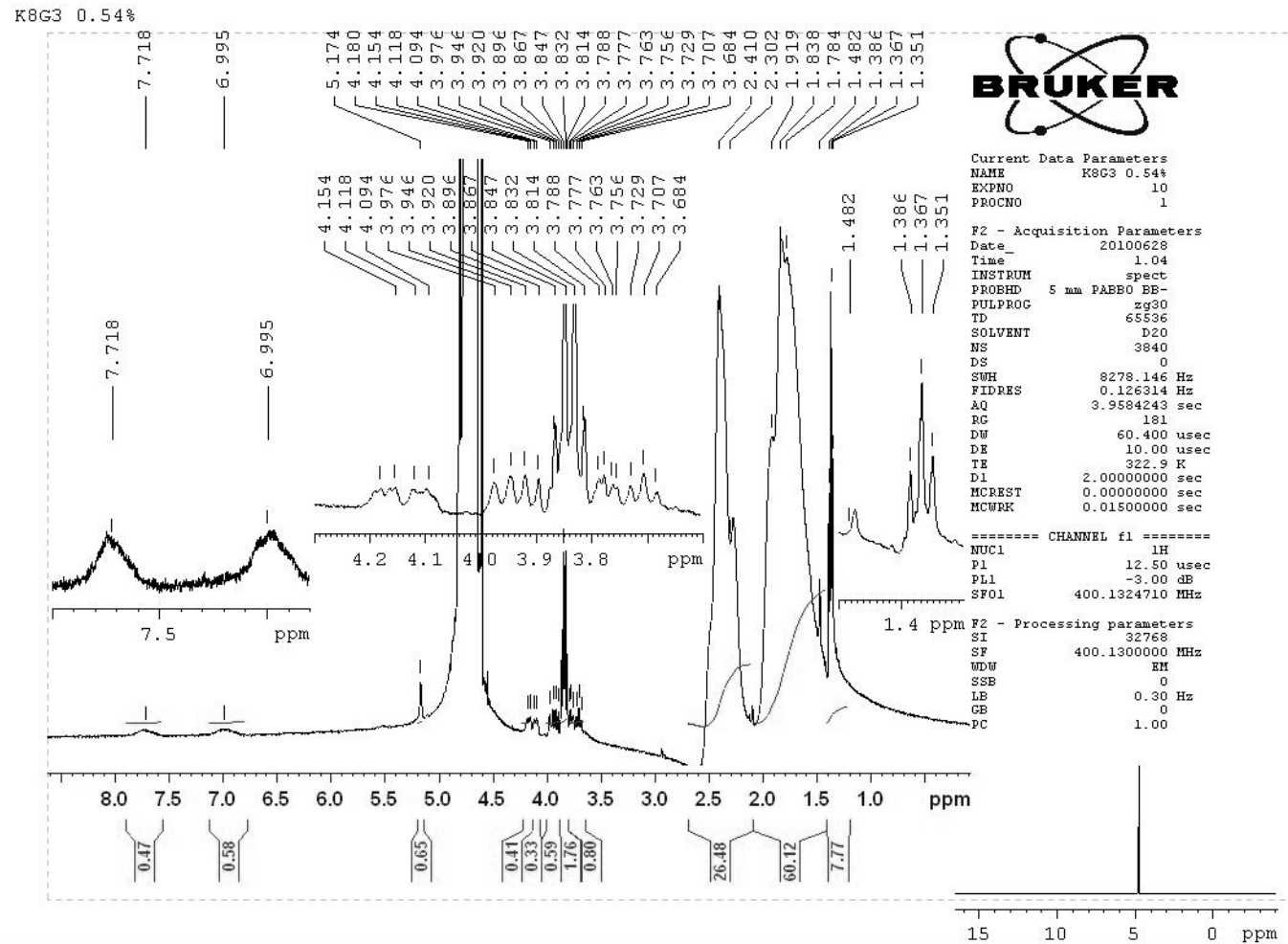


Рис. В.25. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20-ПАА20, гідролізованого протягом 30 хв.

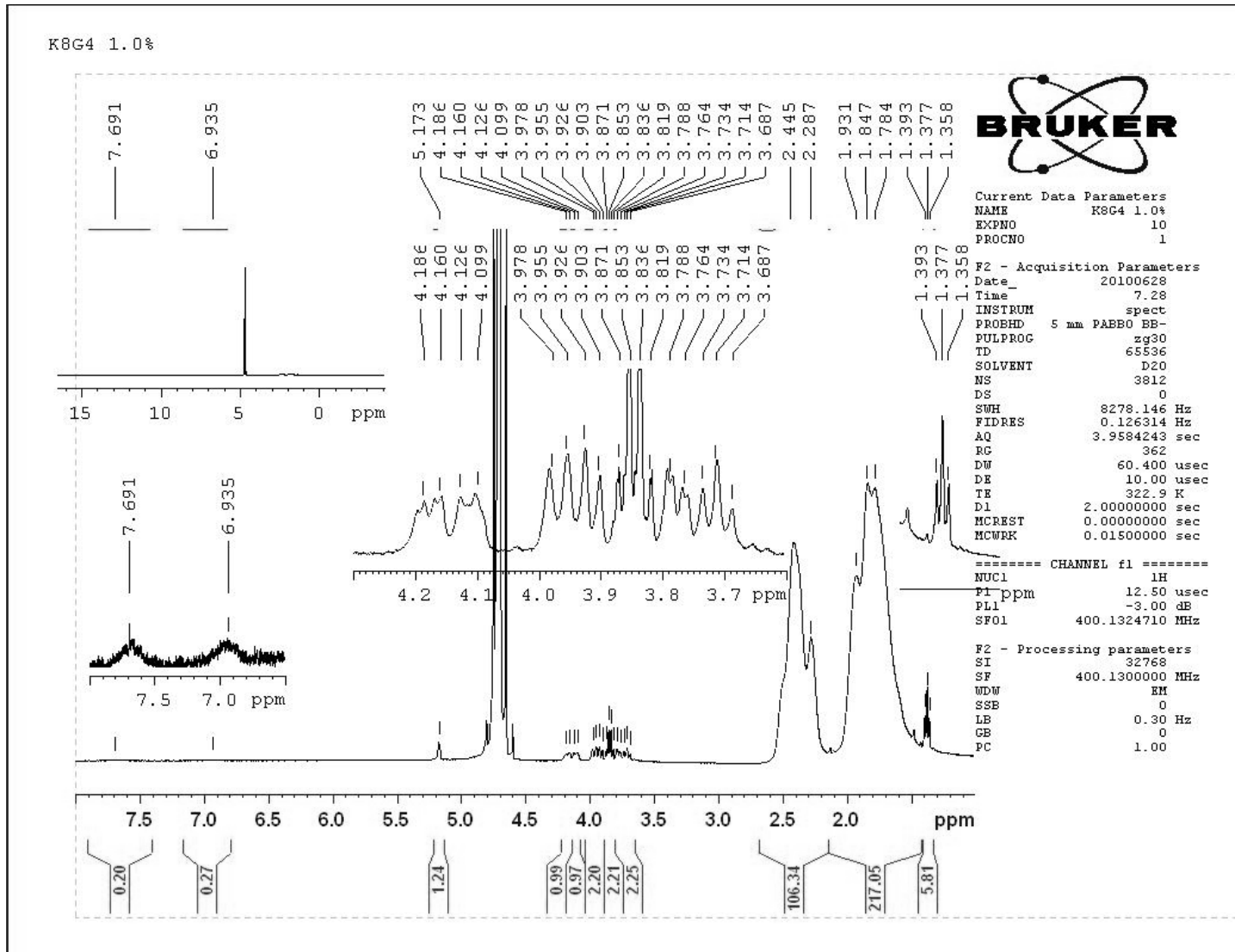
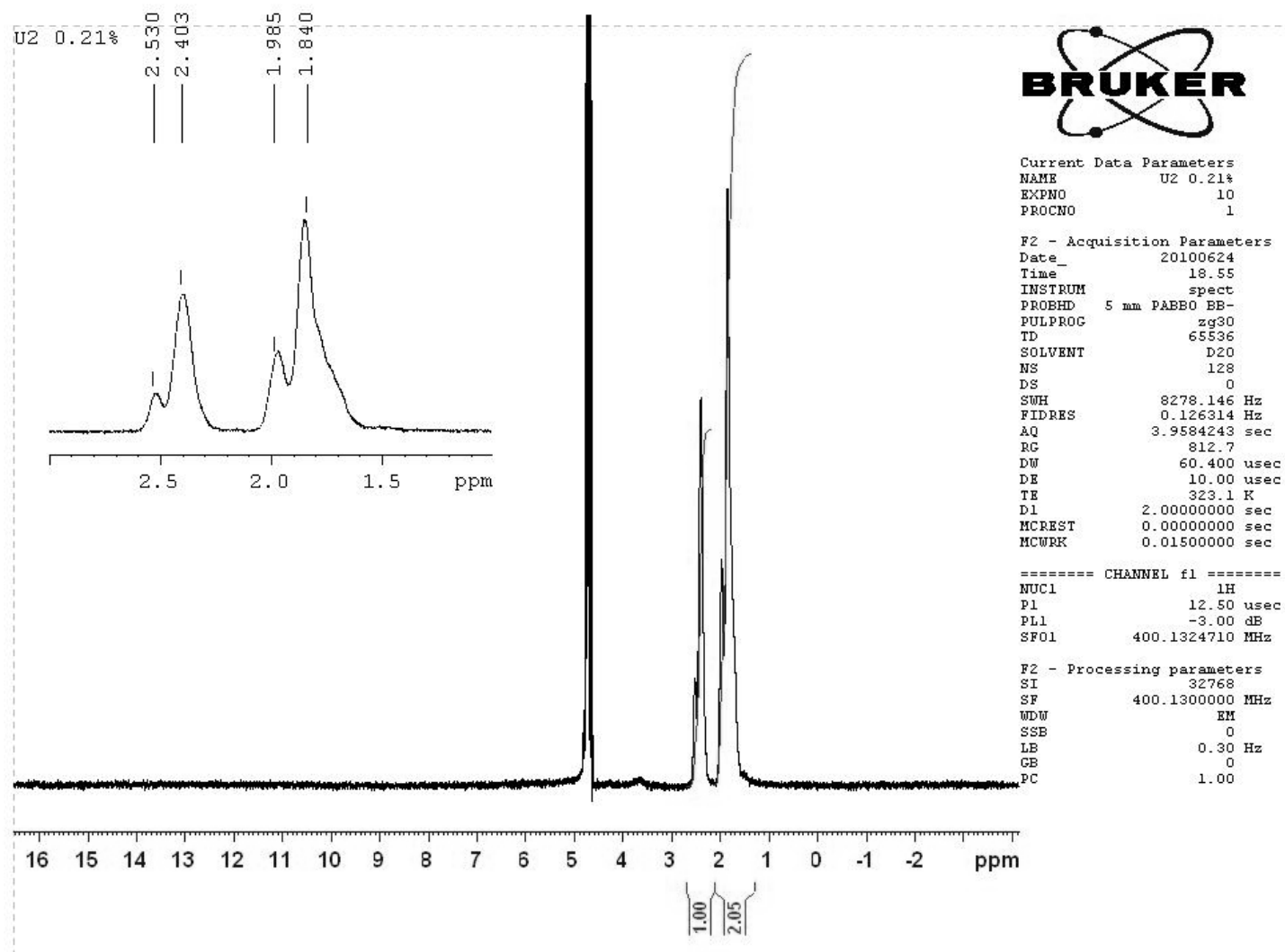


Рис. В.26. Спектр ЯМР на ядрах ^1H Д20-ПАА20, гідролізованого протягом 60 хв.

Рис. В.27. Спектр ЯМР на ядрах ^1H ПАА2.

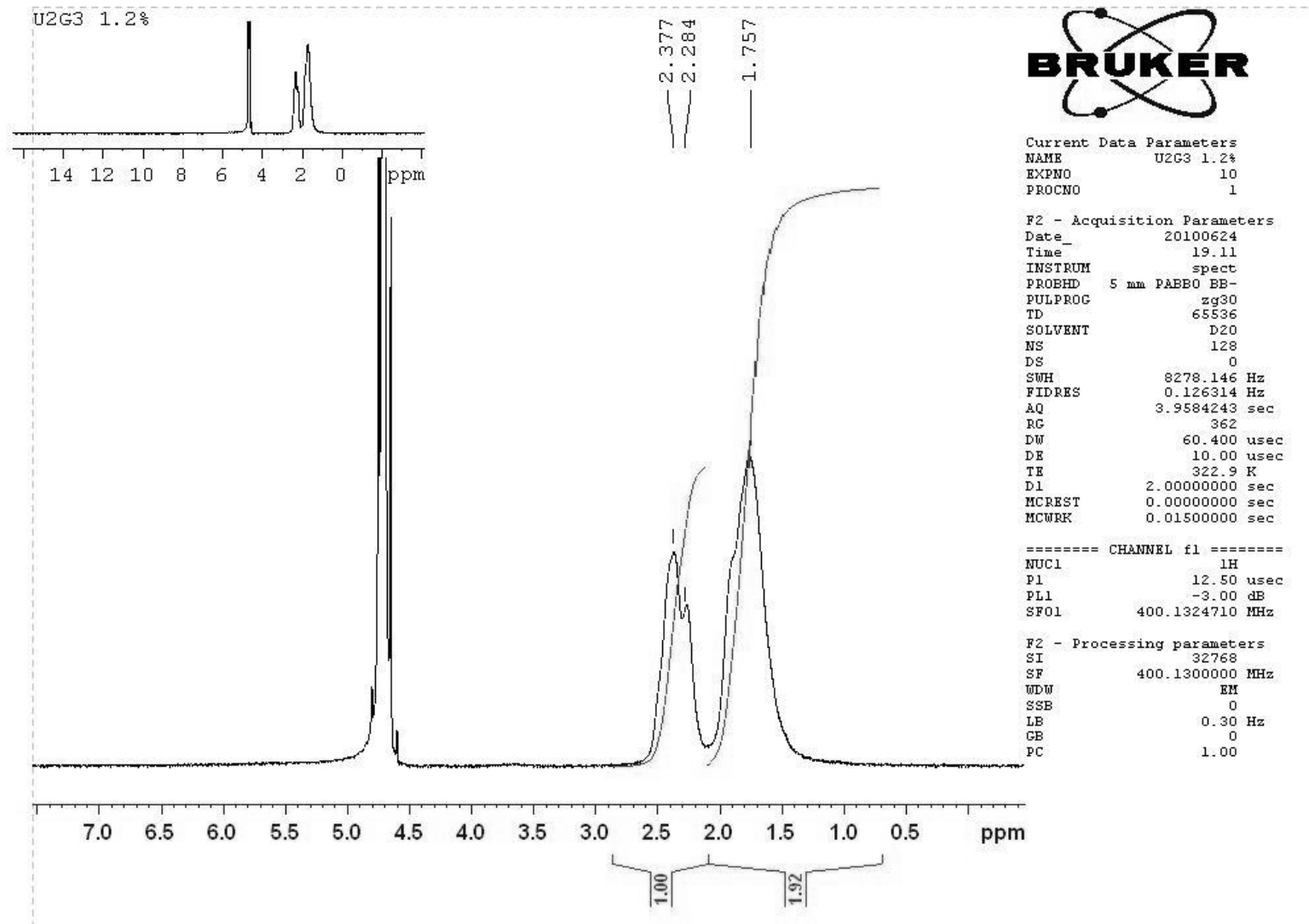


Рис. В.28. Спектр ЯМР на ядрах ^1H ПАА, гідролізованого протягом 60 хв.

Додаток Г
ІЧ спектри

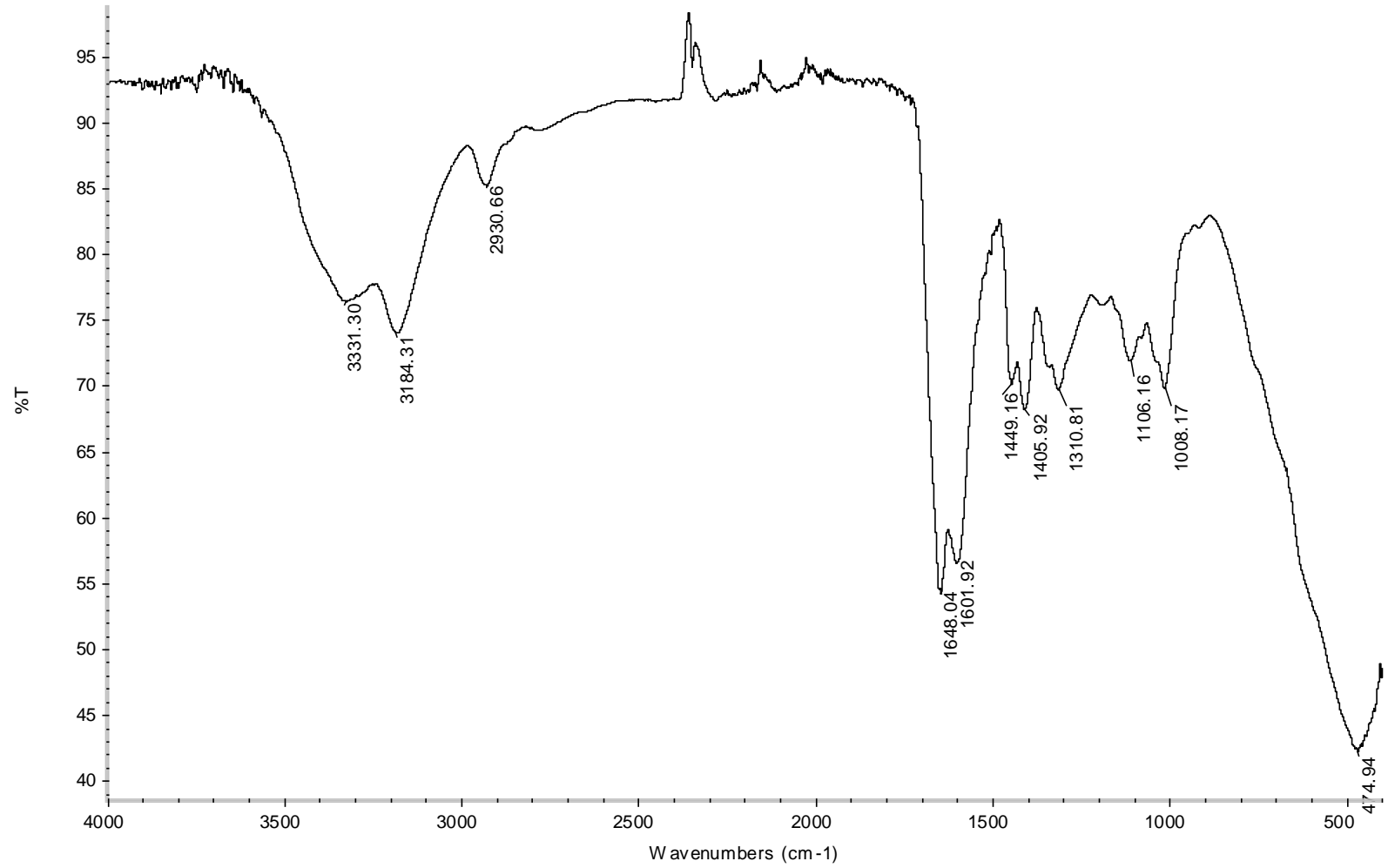


Рис. Г.1. ІЧ спектр кополімеру Д70-ПАА5.

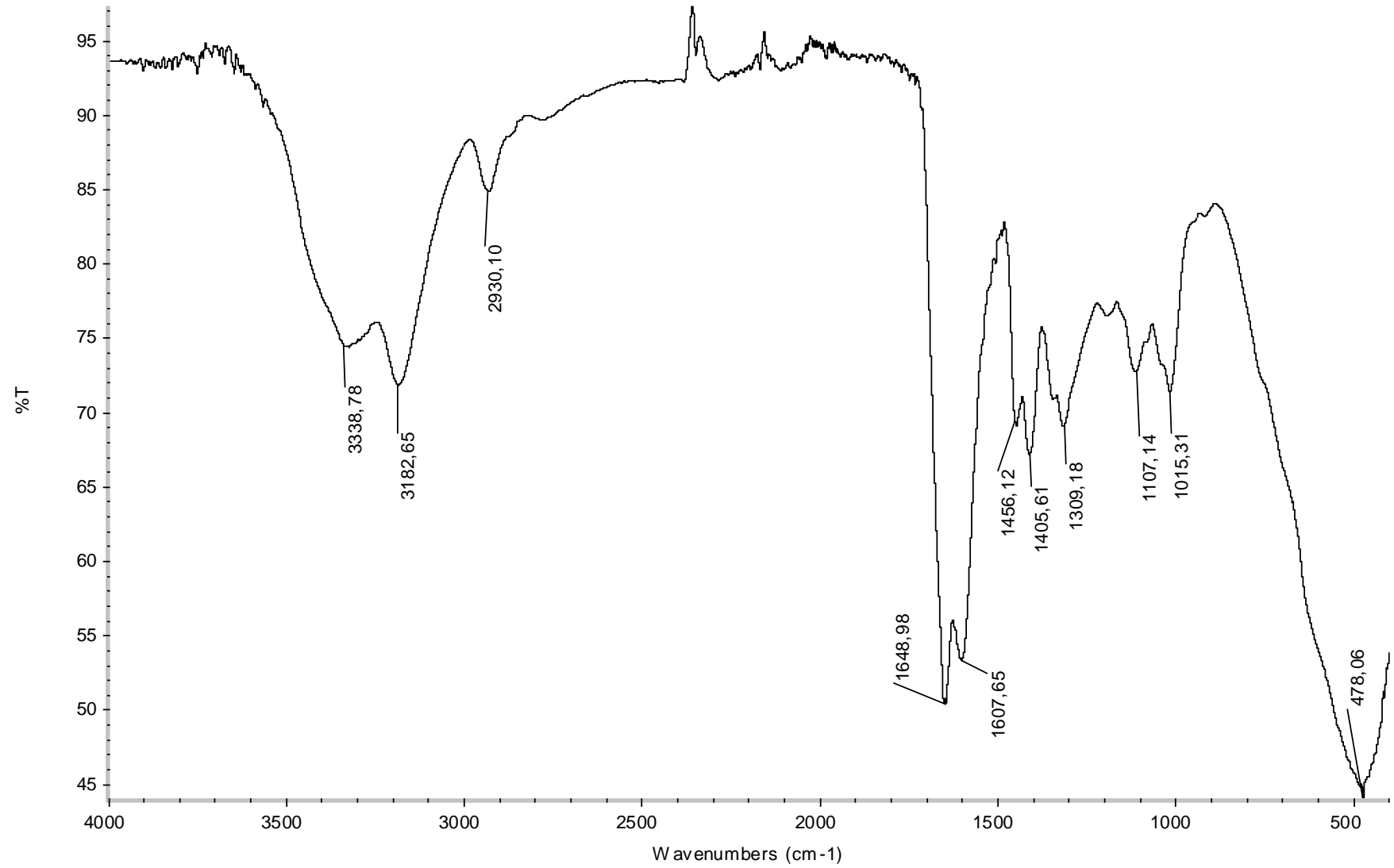


Рис. Г.2. ІЧ спектр кополімеру Д70-ПАА10.

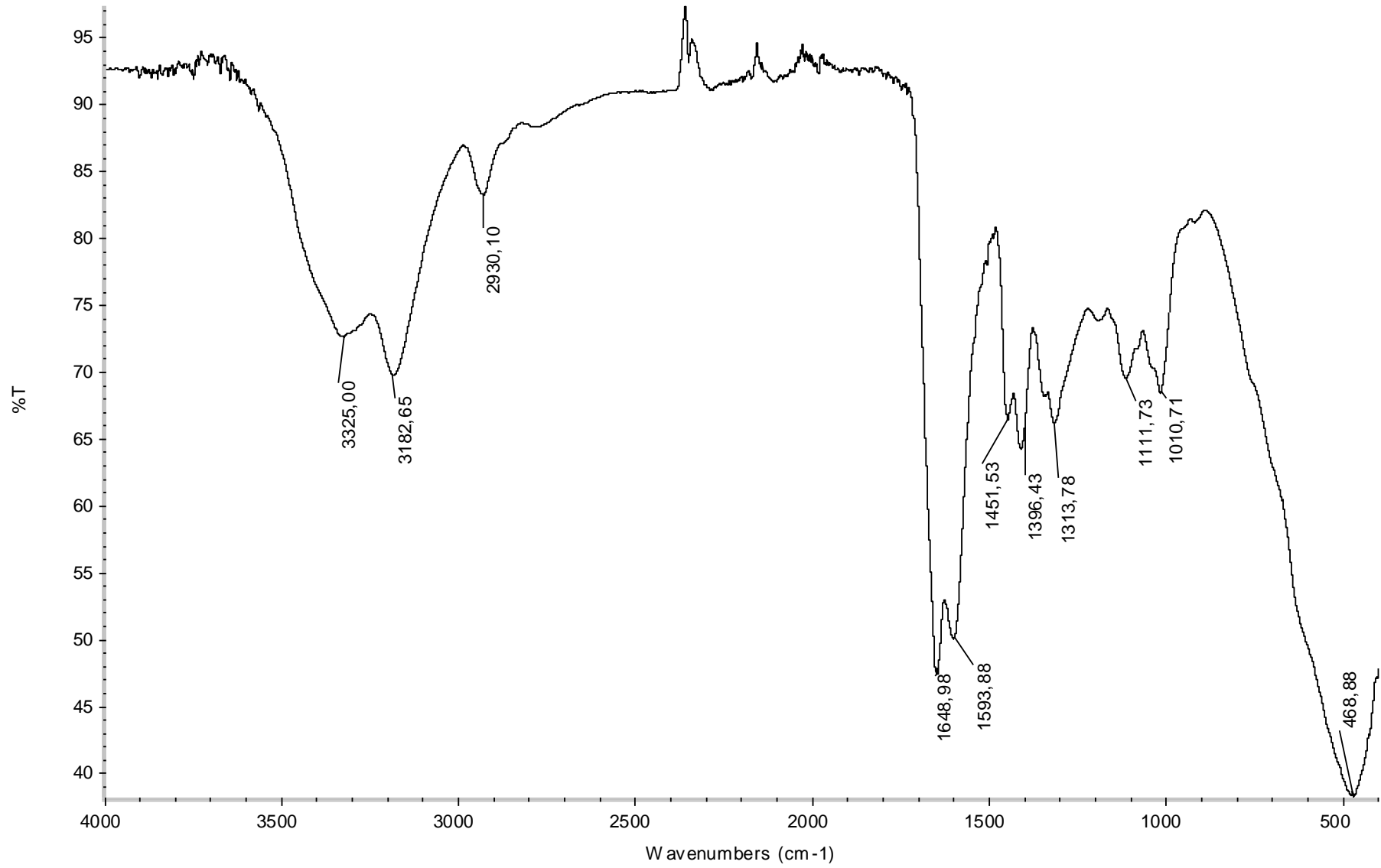


Рис. Г.3. ІЧ спектр кополімеру Д70-ПАА15.

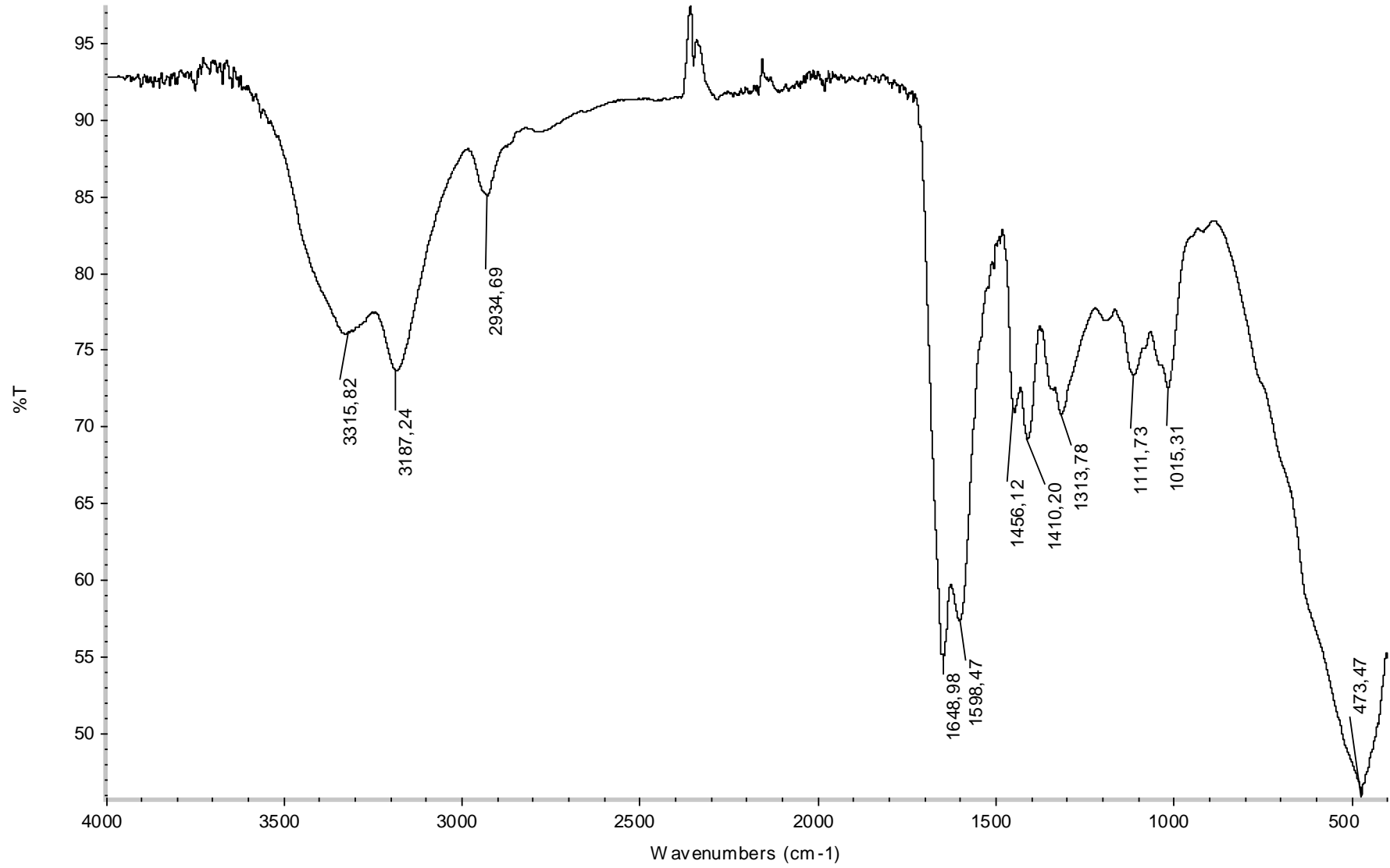


Рис. Г.4. ІЧ спектр кополімеру Д70-ПАА20.

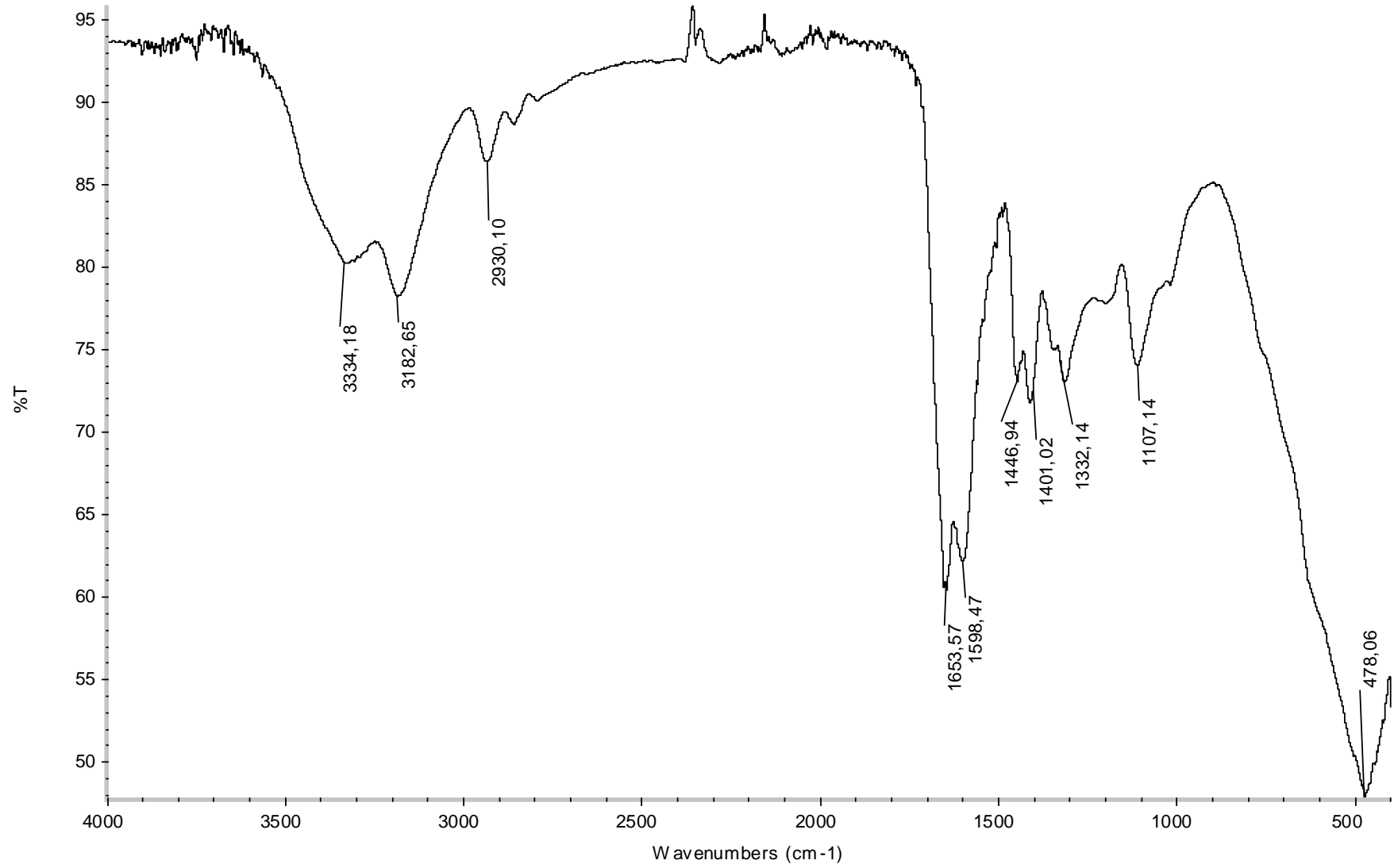


Рис. Г.5. ІЧ спектр кополімеру Д20-ПАА5.

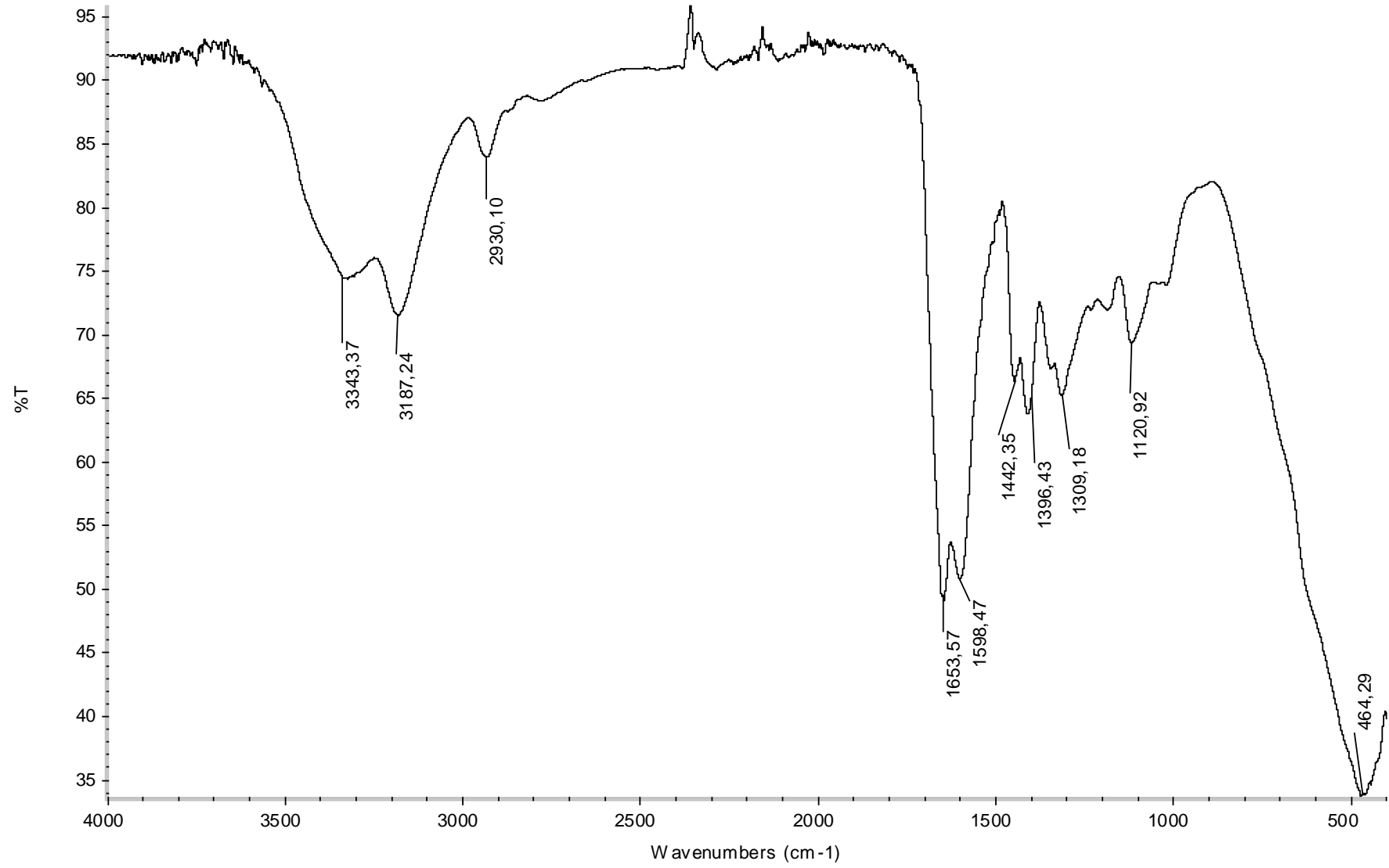


Рис. Г.6. ІЧ спектр кополімеру Д20-ПАА10.

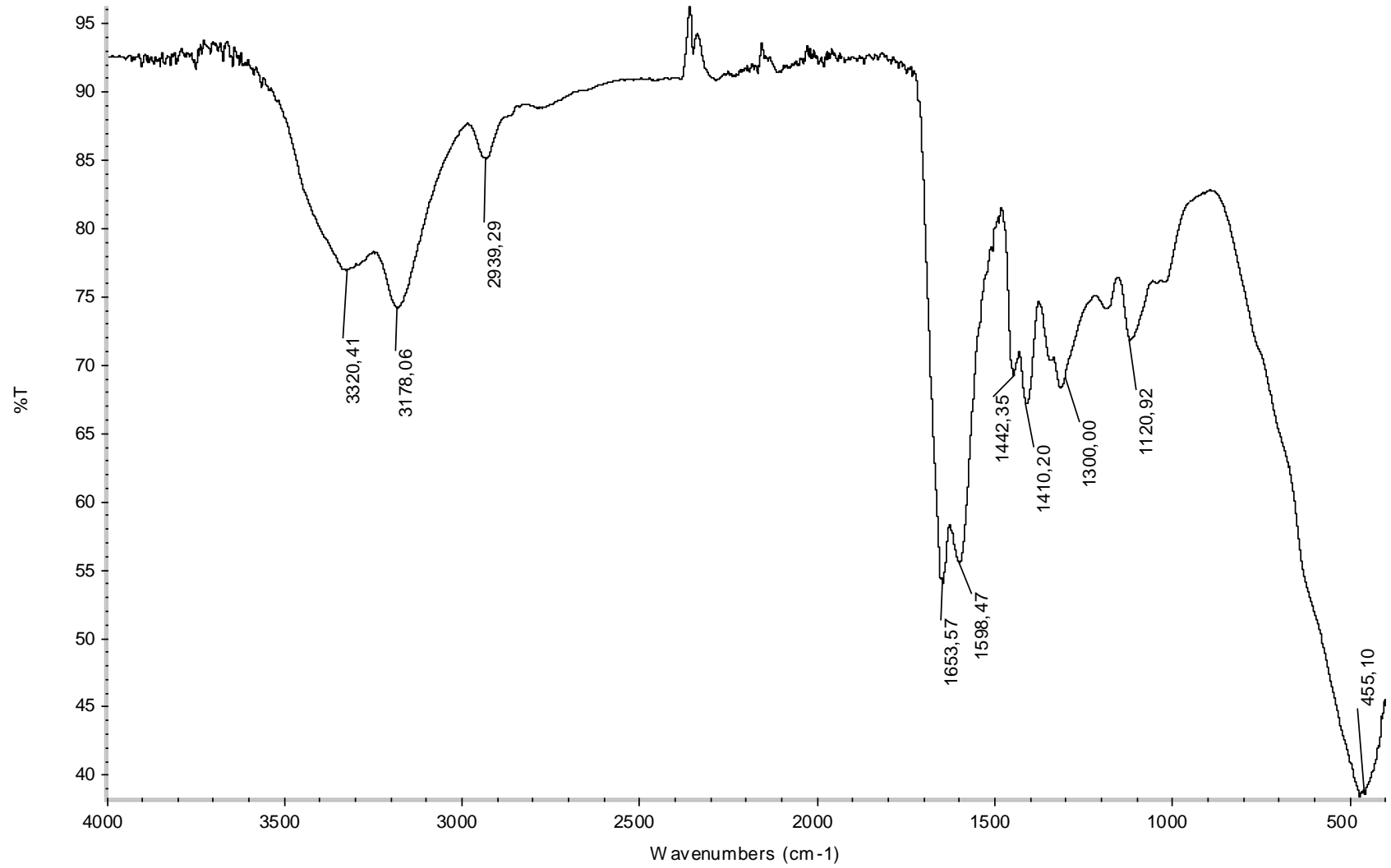


Рис. Г.1. ІЧ спектр кополімеру Д20-ПАА15.

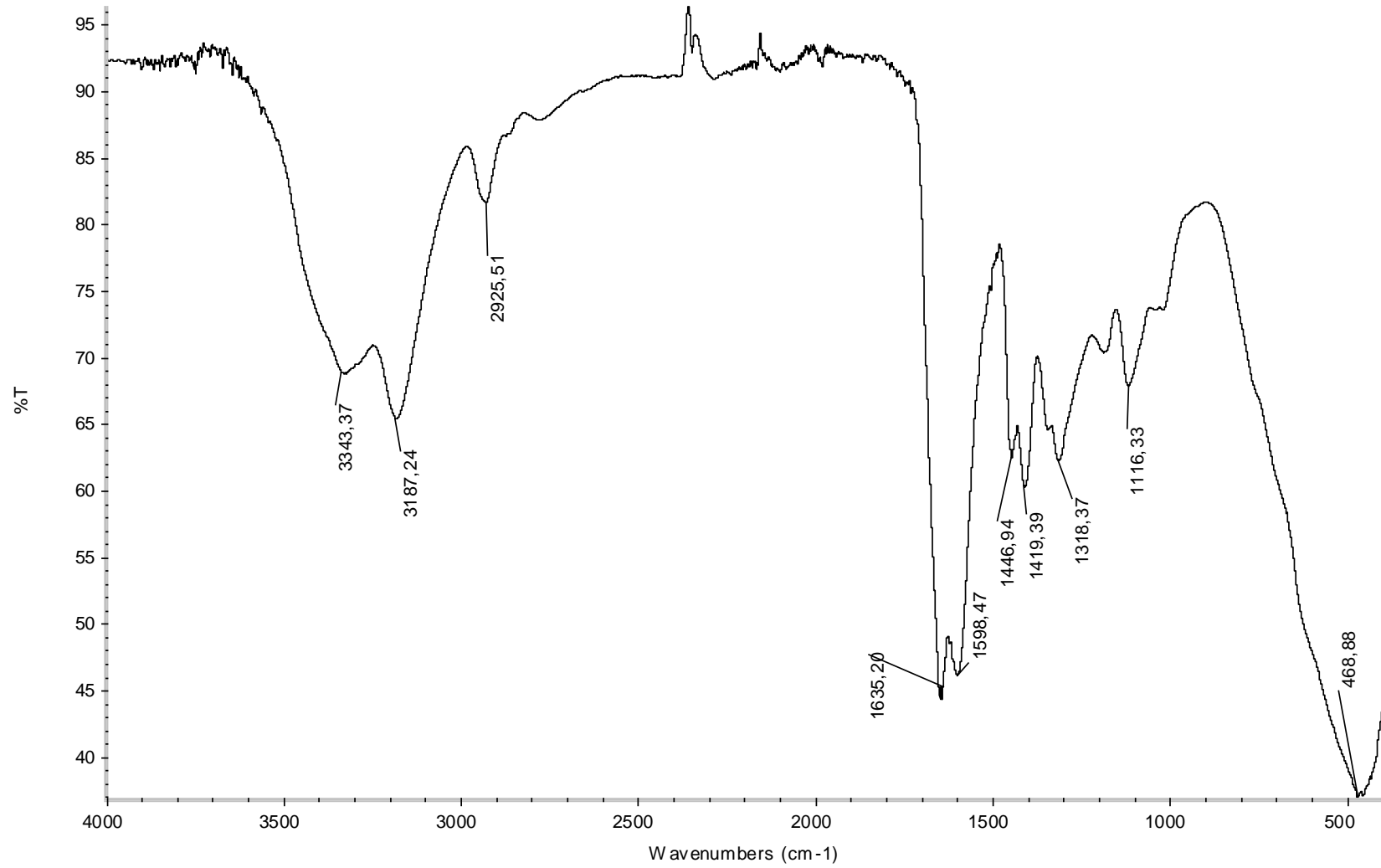


Рис. Г.8. ІЧ спектр кополімеру Д20-ПАА20.

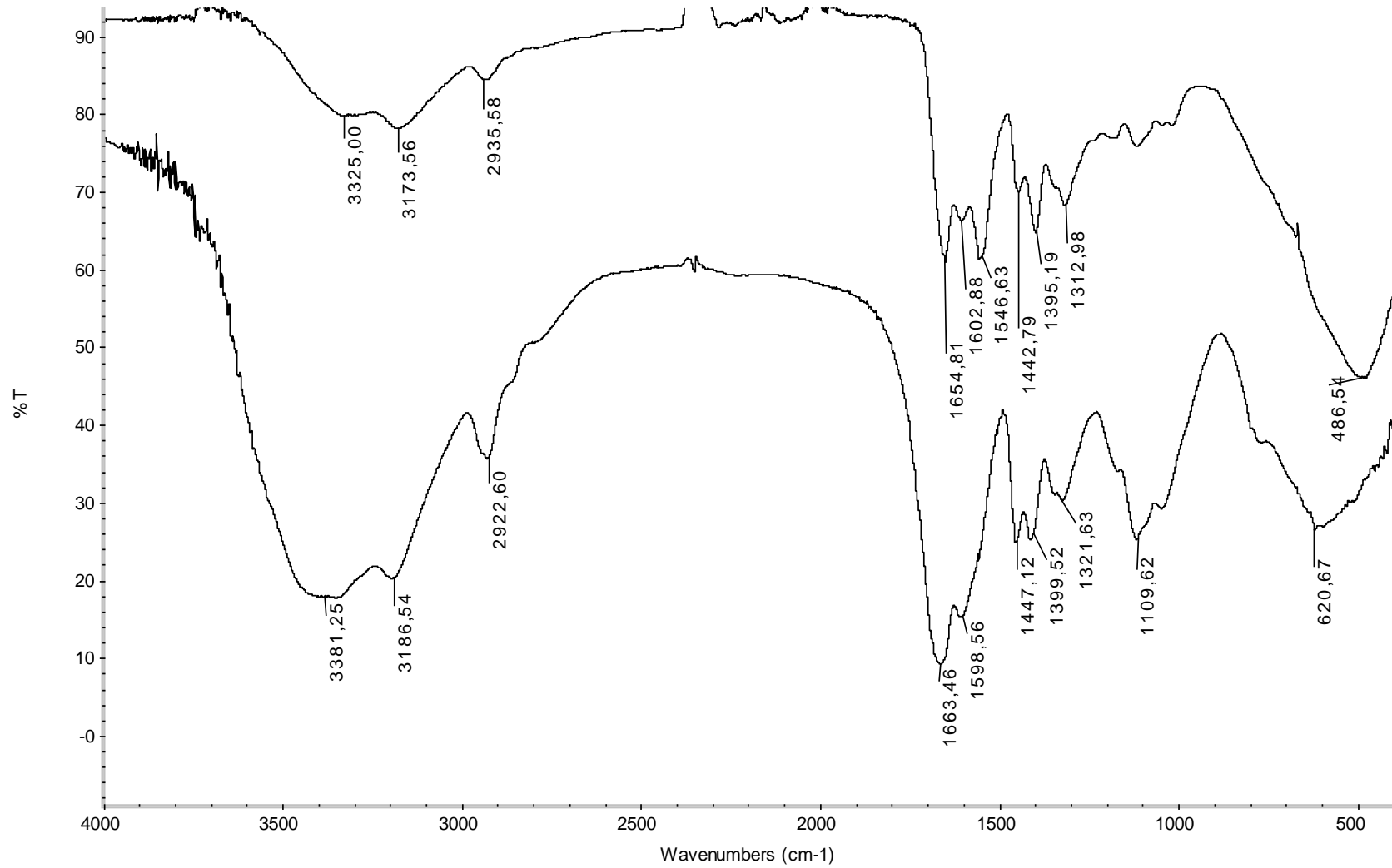


Рис. Г.9. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 7,5 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

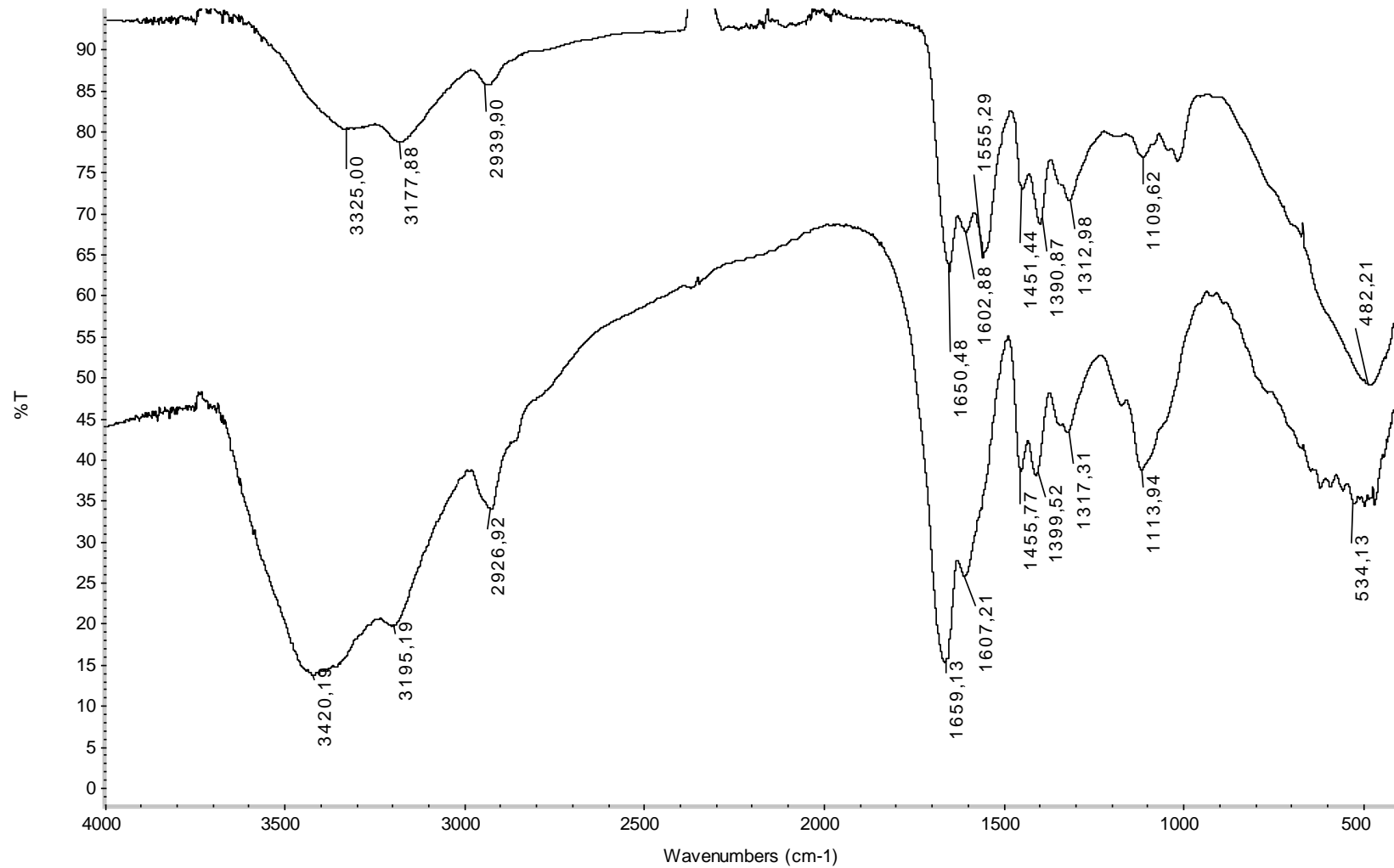


Рис. Г.10. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 15 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

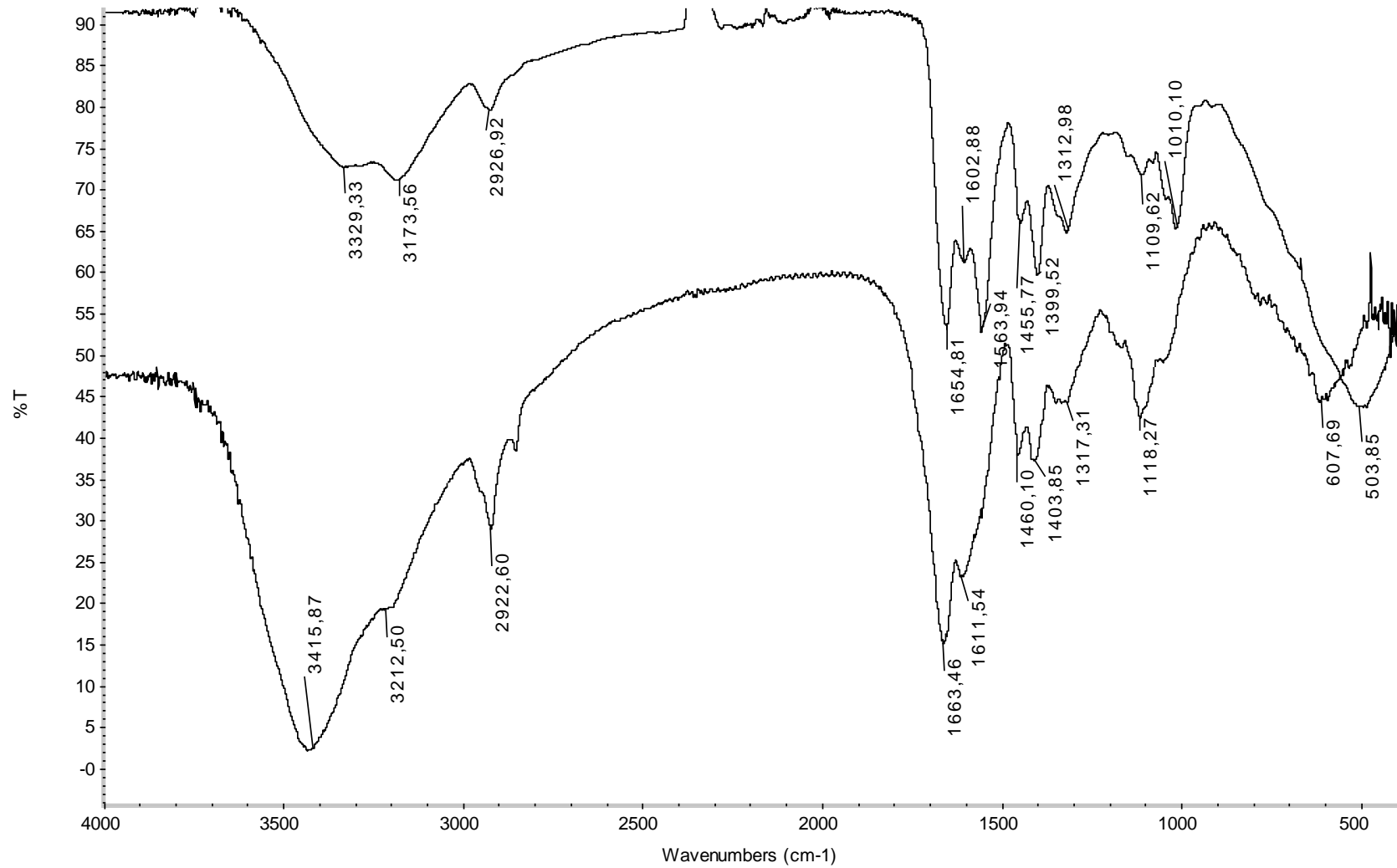


Рис. Г.11. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 30 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

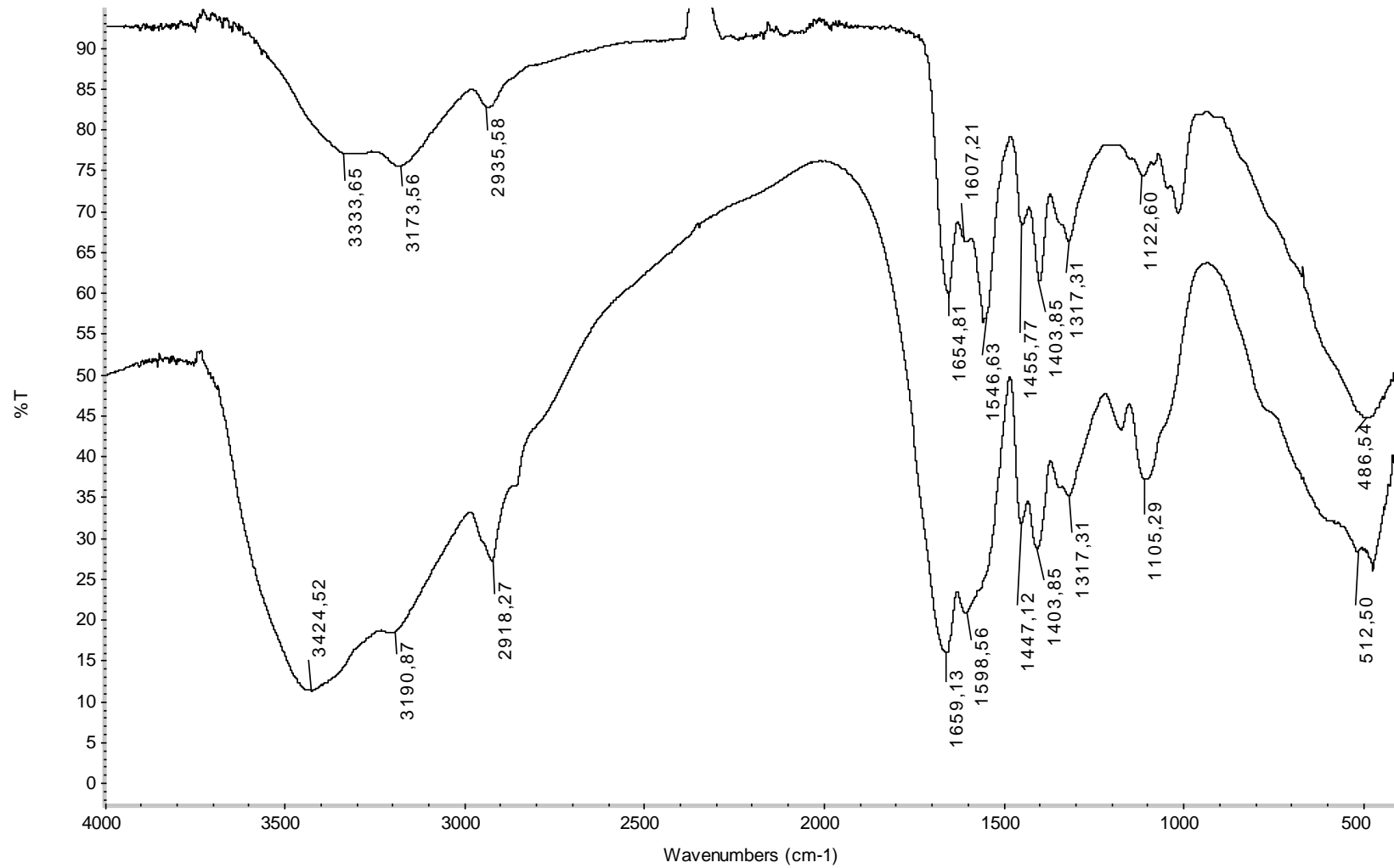


Рис. Г.12. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА5, гідролізованого протягом 60 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

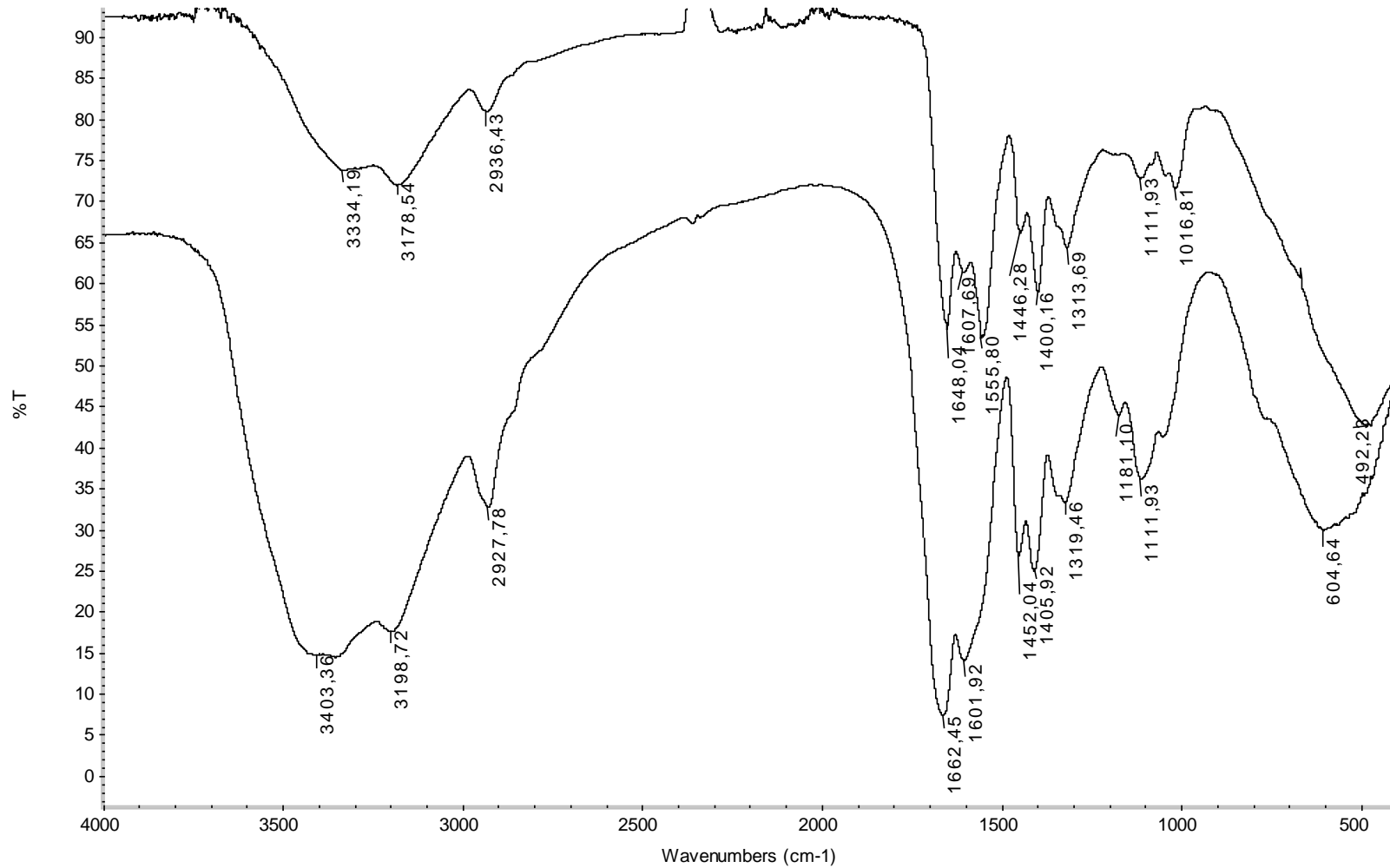


Рис. Г.13. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 7,5 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

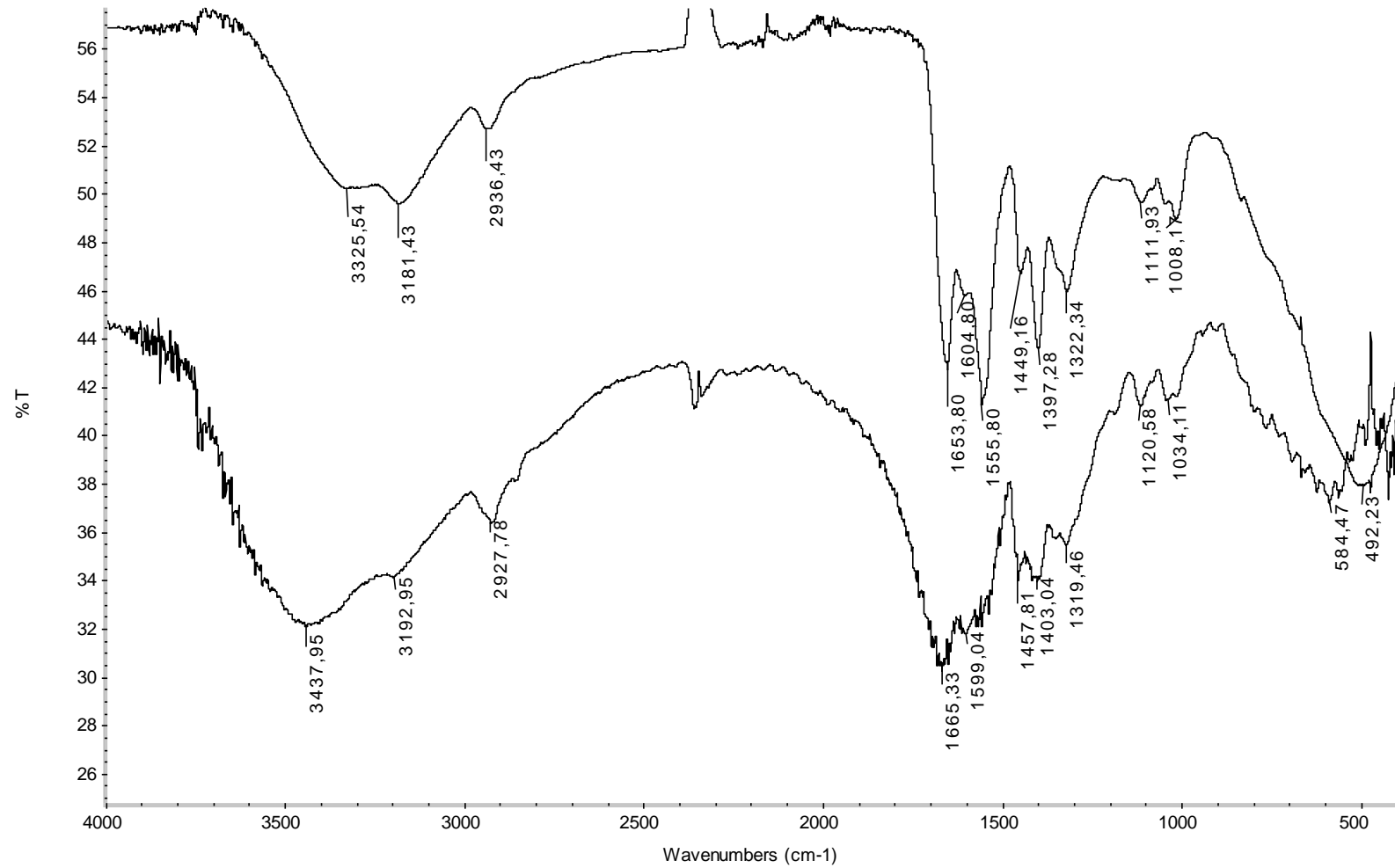


Рис. Г.14. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 15 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

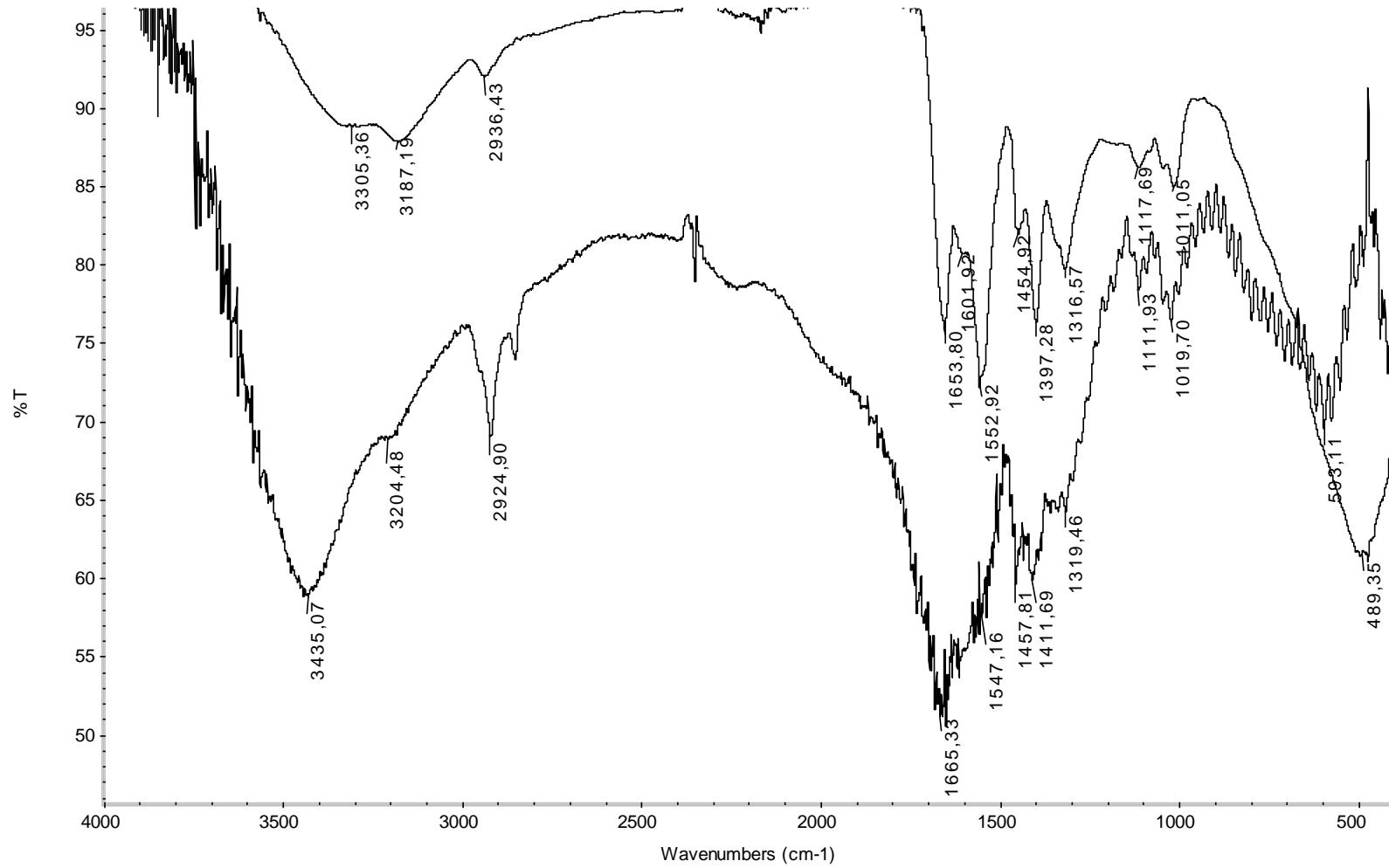


Рис. Г.15. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 30 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

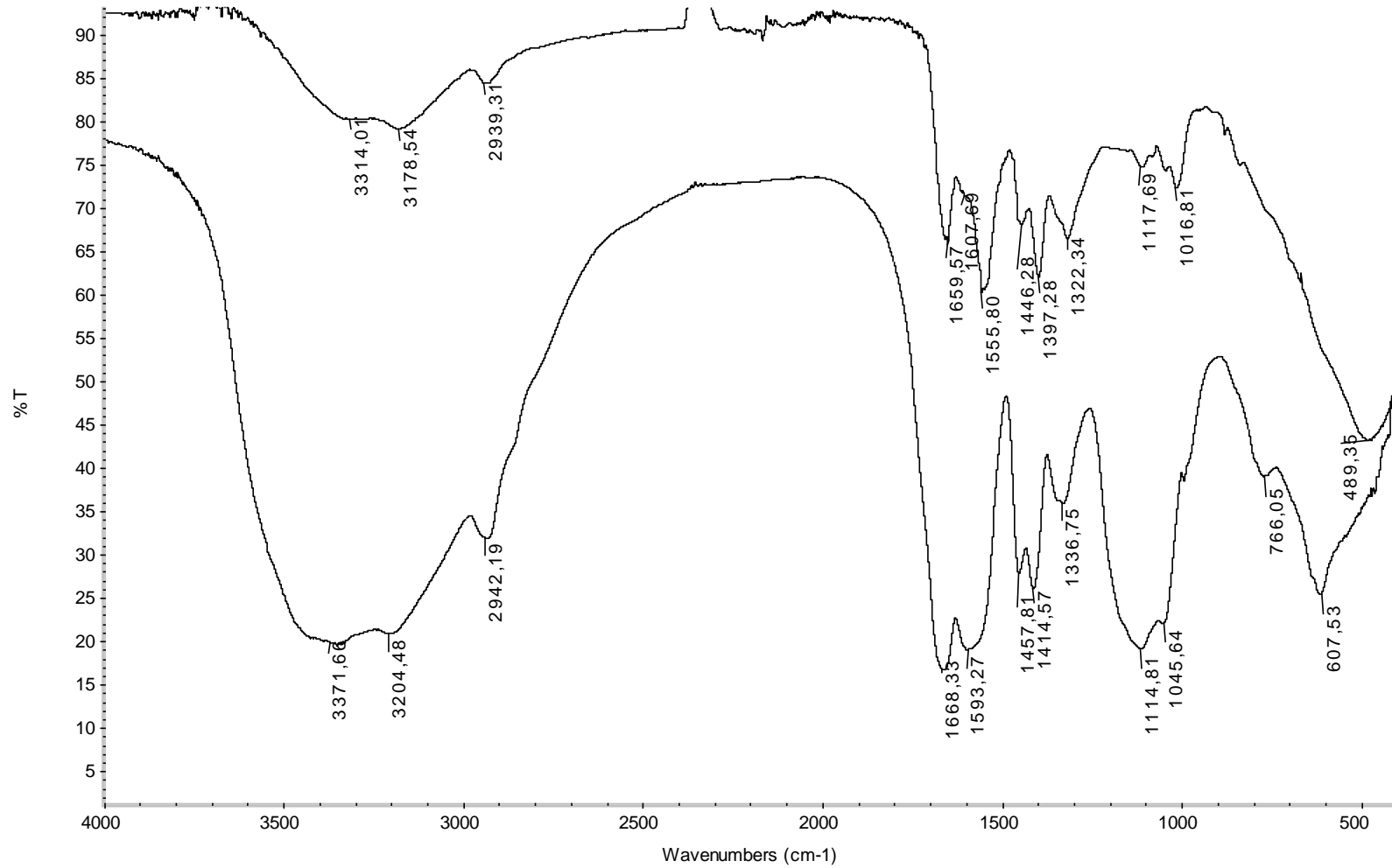


Рис. Г.16. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА20, гідролізованого протягом 60 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

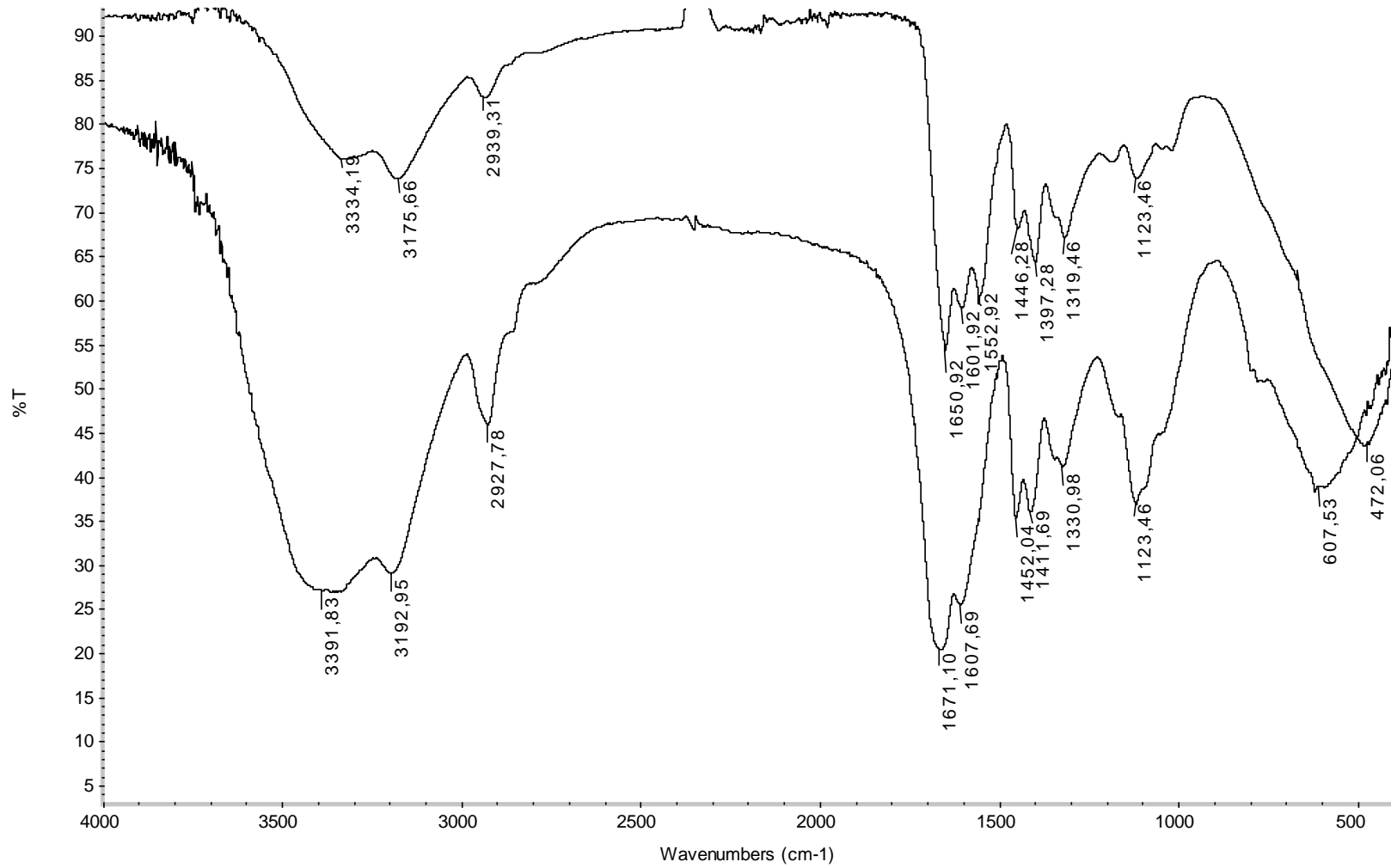


Рис. Г.17. ІЧ спектри кополімеру Д70-ПАА5 гідролізованого протягом 7,5 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

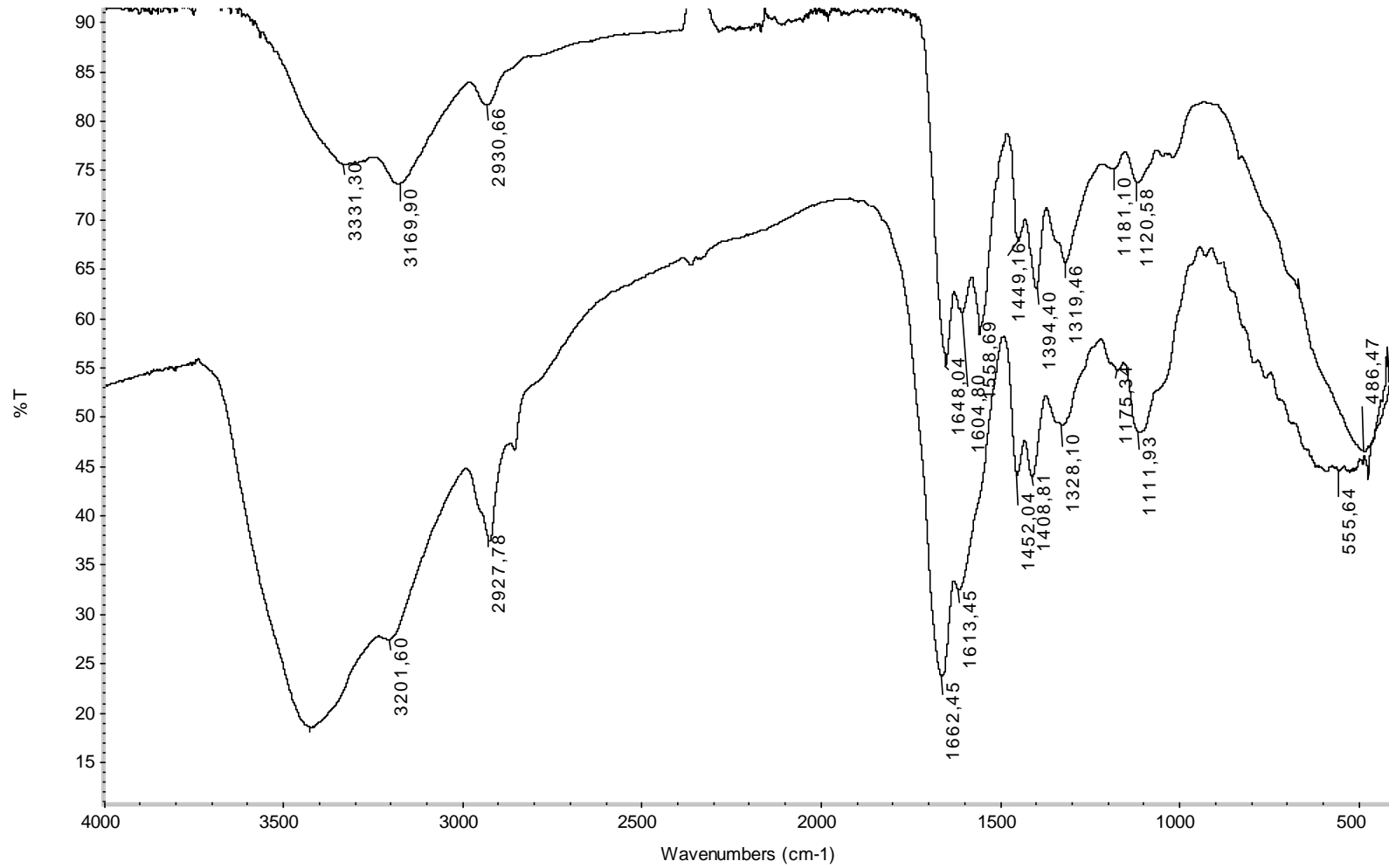


Рис. Г.18. ІЧ спектри кополімеру Д20-ПАА5 гідролізованого протягом 15 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

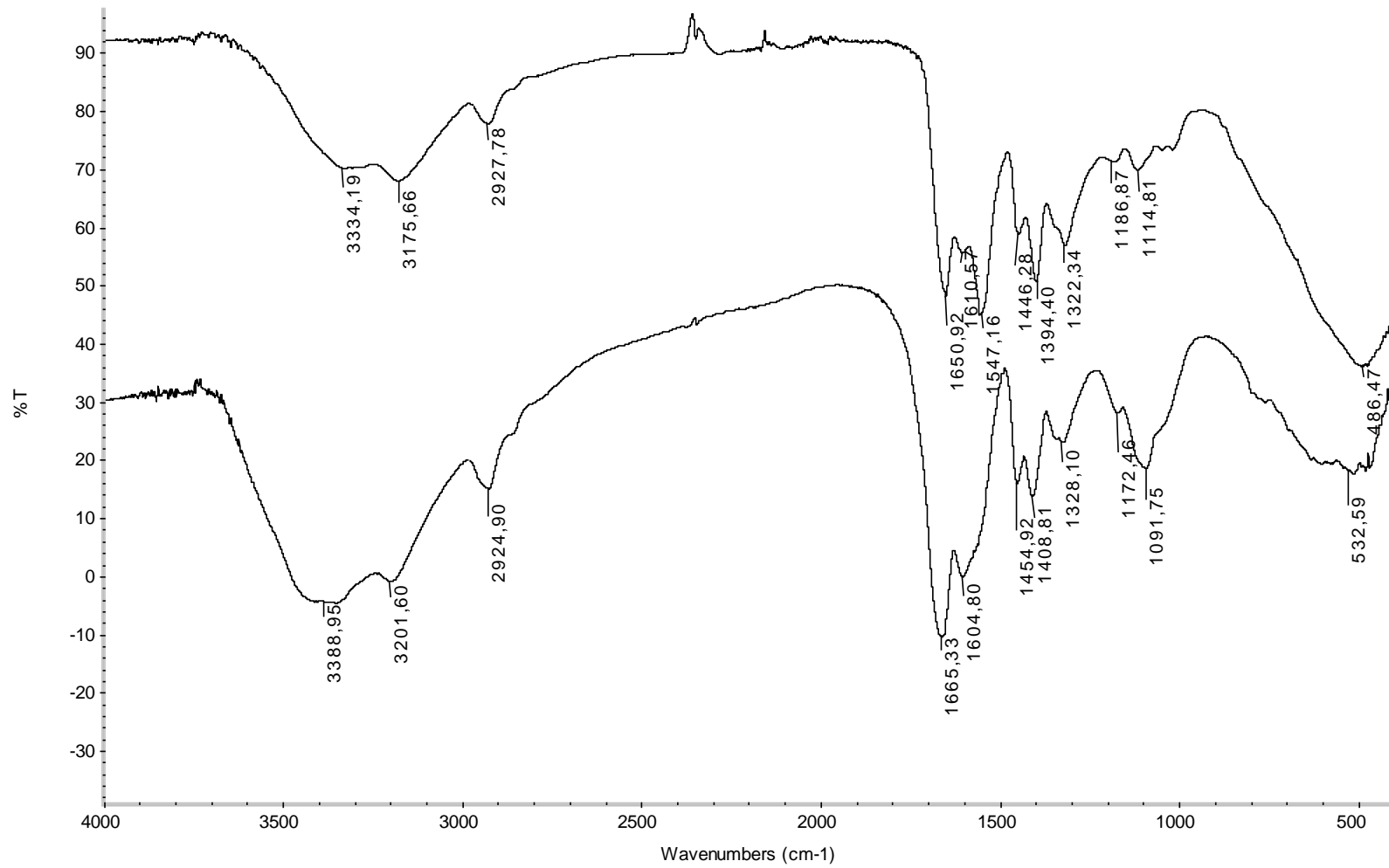


Рис. Г.19. ІЧ спектри кополімеру Д20-ПАА5 гідролізованого протягом 30 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

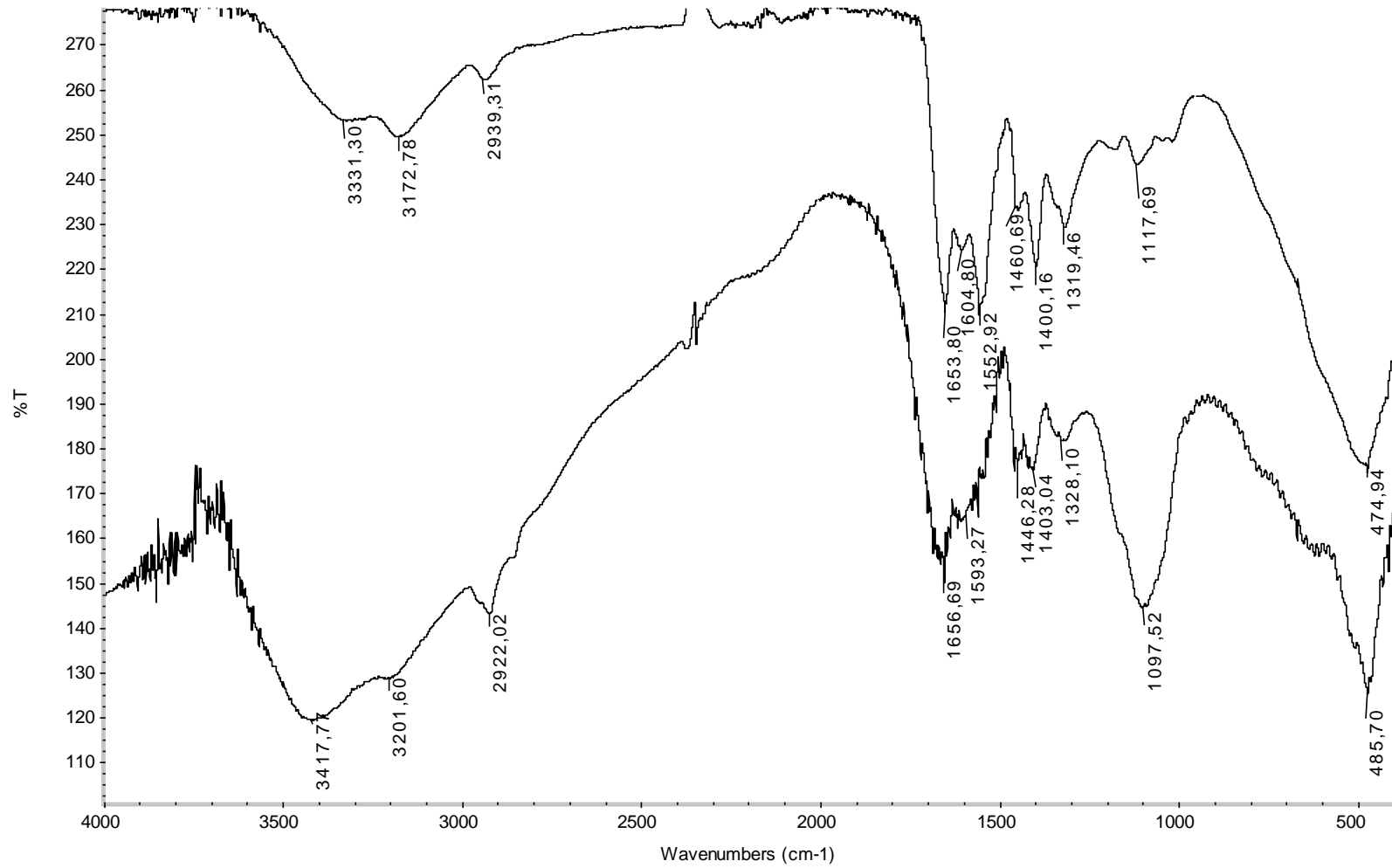


Рис. Г.201. ІЧ спектри кополімеру Д20-ПАА5 гідролізованого протягом 60 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

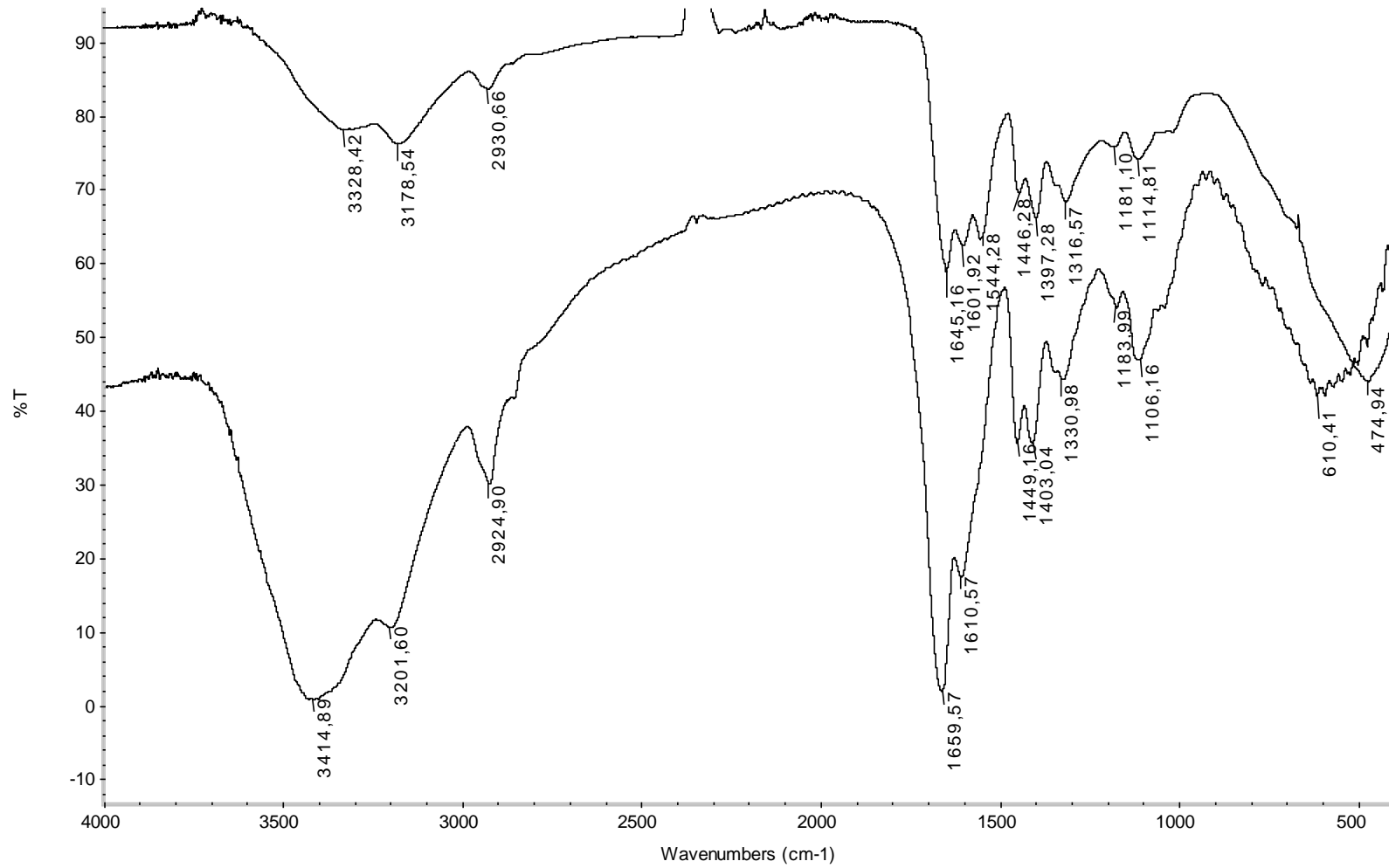


Рис. Г.21. ІЧ спектри кополімеру Д20-ПАА20 гідролізованого протягом 7,5 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

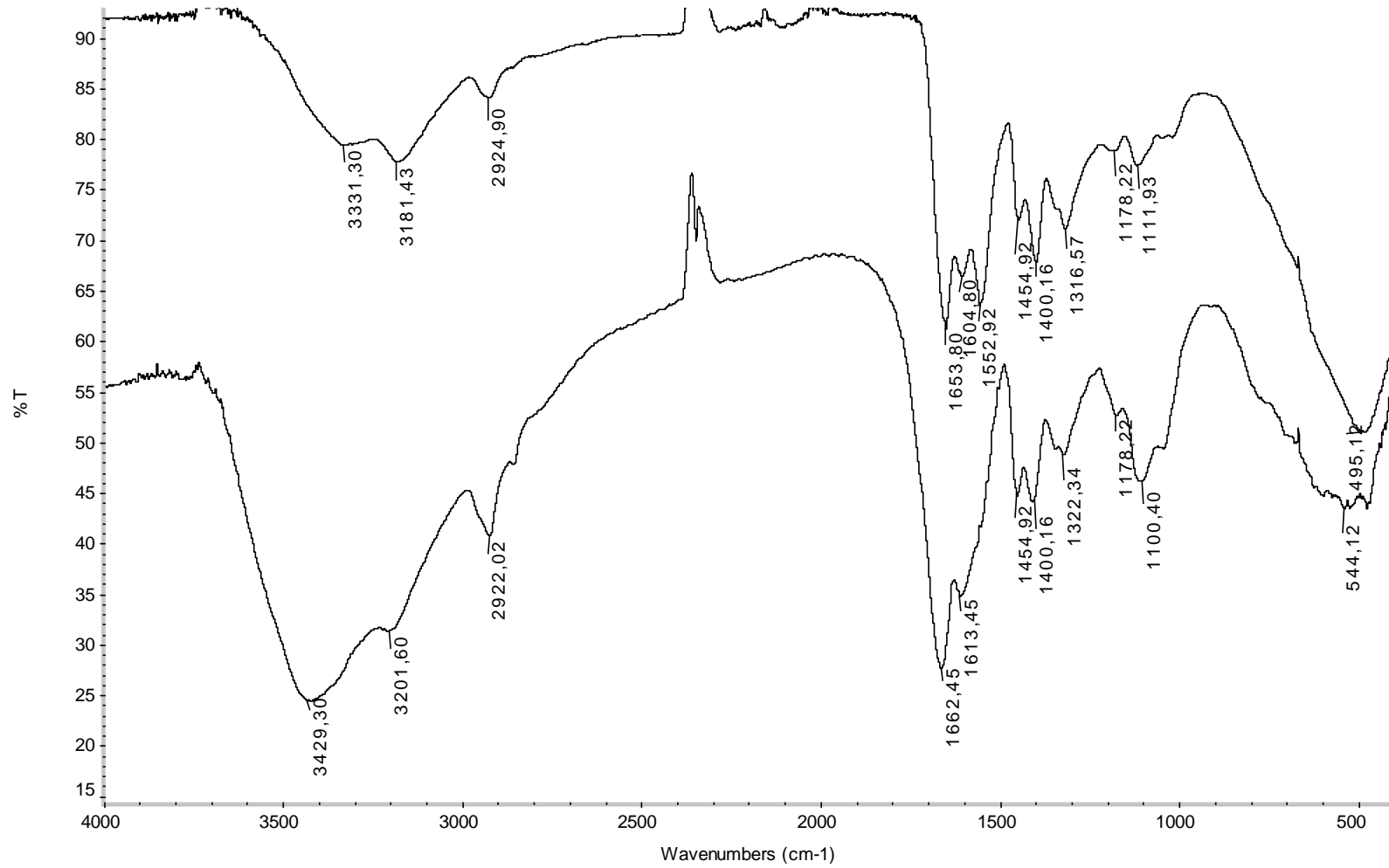


Рис. Г.22. ІЧ спектри кополімеру Д20-ПАА20 гідролізованого протягом 15 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

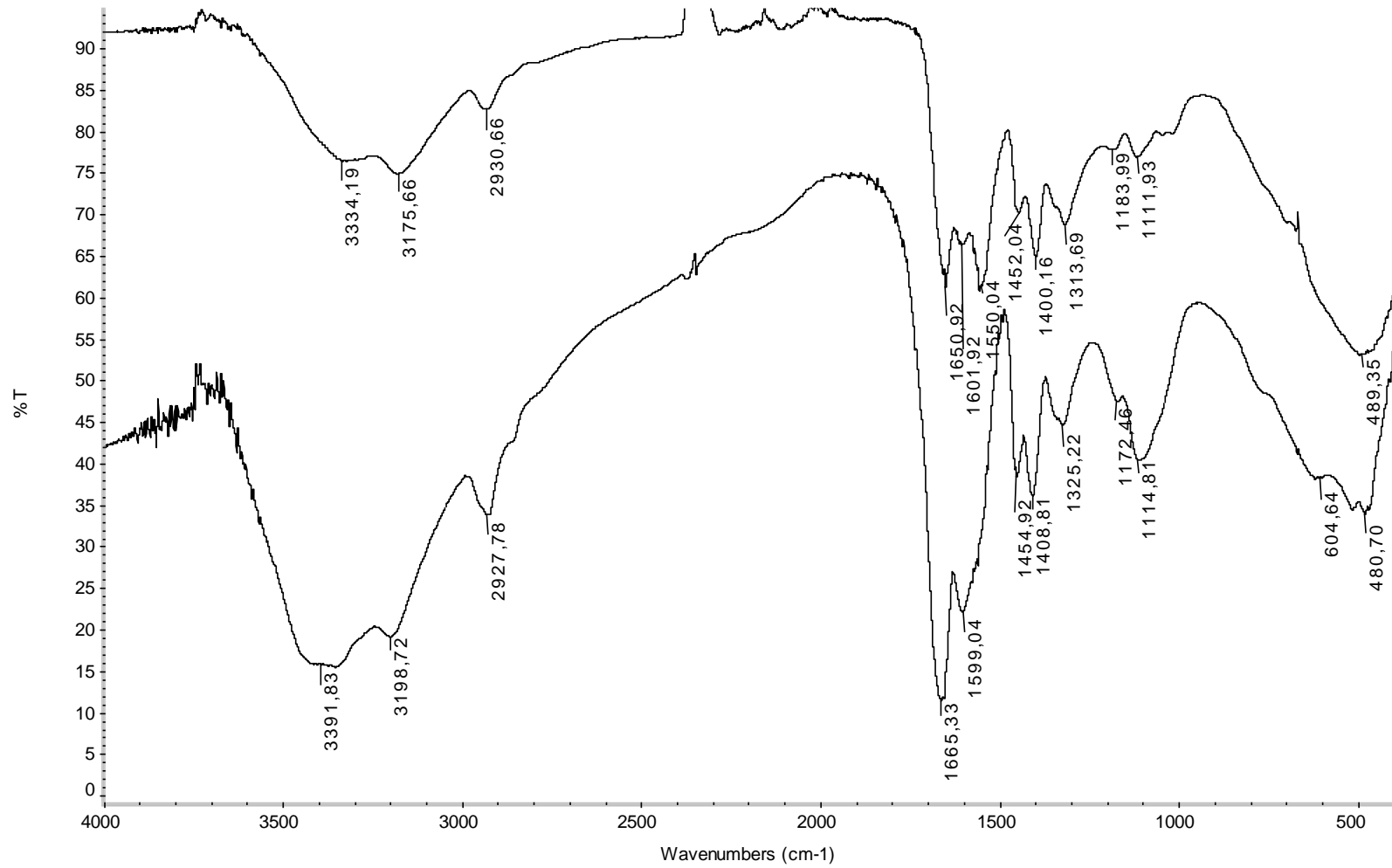


Рис. Г.23. ІЧ спектри кополімеру Д20-ПАА20 гідролізованого протягом 30 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).

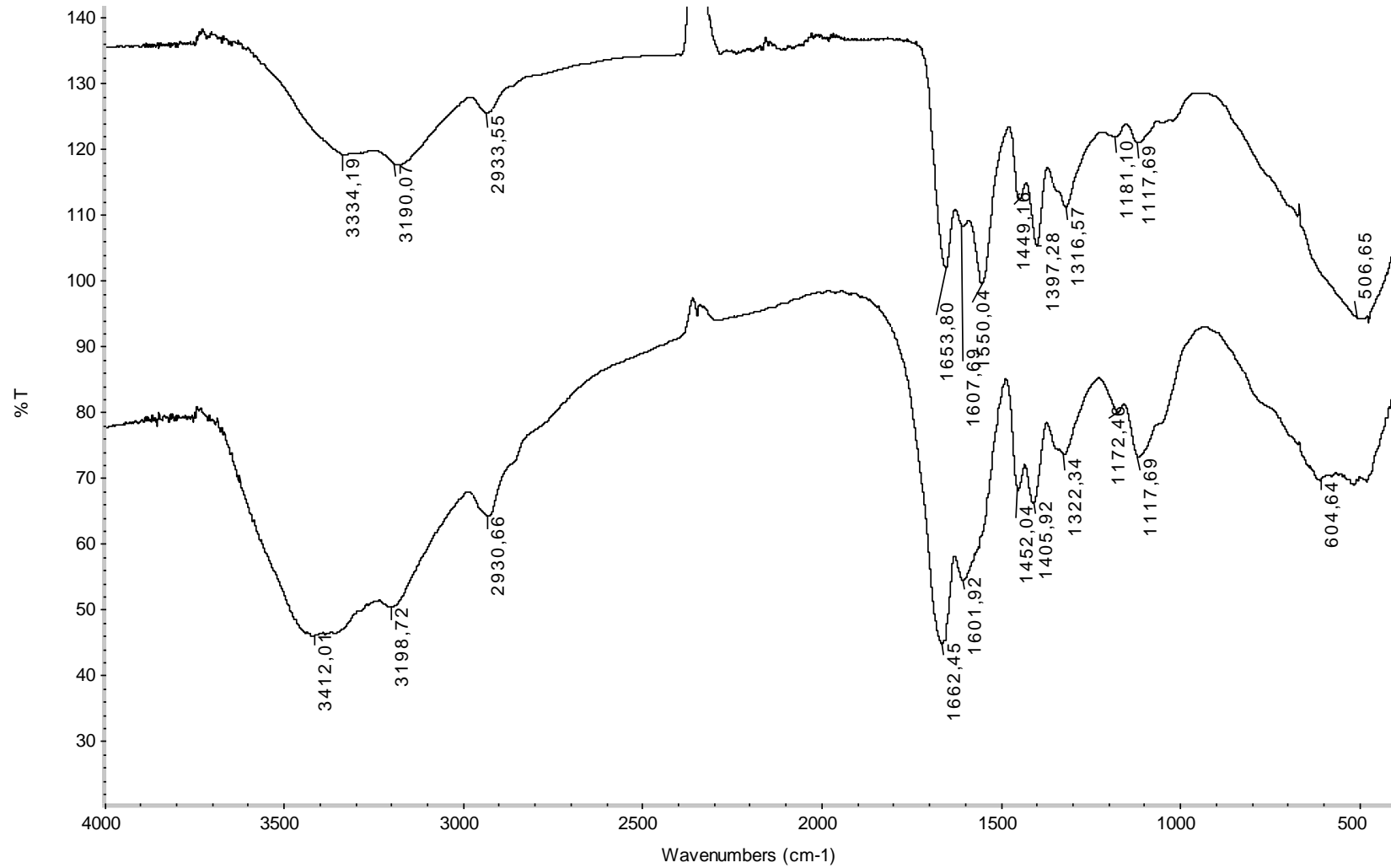


Рис. Г.24. ІЧ спектри кополімеру Д20-ПАА20 гідролізованого протягом 60 хв. (нагорі) та його комплексу з іонами міді (внизу).