

Привитые сополимеры с химически комплементарными компонентами — особый класс высокомолекулярных соединений

Т.Б.Желтоножская, Н.Е.Загданская, О.В.Демченко, Л.Н.Момот, Н.М.Пермякова,
В.Г.Сыромятников, Л.Р.Куницкая

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Химический факультет
01033 Киев, ул. Владимирская, 64, Украина, факс + 38(044)239–3100

Рассмотрены особенности синтеза, структуры в блочном состоянии, поведения в растворе и функциональные возможности привитых сополимеров с химически комплементарными полимерными компонентами. Проанализировано влияние на их свойства системы внутримолекулярных связей между основной и привитыми цепями, а также соседними прививками. Показано, что данные привитые сополимеры относятся к особому классу полимерных соединений — интрамолекулярным поликомплексам.

Библиография — 204 ссылки.

Оглавление

I. Введение	877
II. Интрамолекулярные поликомплексы	878
III. Комплексообразование ковалентно не связанных полимерных партнеров как критерий химической комплементарности компонентов привитых сополимеров	880
IV. Матричные эффекты в процессах радикальной привитой сополимеризации	882
V. Система внутримолекулярных связей типа основа – прививка и прививка – прививка — главный фактор стабилизации структуры интрамолекулярных поликомплекс	883
VI. Влияние плотности прививок на структуру в блочном состоянии и поведение в растворе интрамолекулярных поликомплекс	885
VII. Особенности структуры и свойств интрамолекулярных поликомплекс в зависимости от длины привитых цепей	890
VIII. Функциональные возможности интрамолекулярных поликомплекс	892
IX. Заключение	893

Т.Б.Желтоножская. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры высокомолекулярных соединений КНУ.

Телефон: + 38(044)239 – 3411, e-mail: zheltonozhskaya@ukr.net

Н.Е.Загданская. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: + 38(044)239 – 3411, e-mail: nzagdanska@mail.ru

О.В.Демченко. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: + 38(044)239 – 3411, e-mail: odemch@ukr.net

Л.Н.Момот. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: + 38(044)239 – 3411, e-mail: momot_lesya@ukr.net

Н.М.Пермякова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же кафедры. Телефон: + 38(044)239 – 3411, e-mail: permyakova@ukr.net

В.Г.Сыромятников. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: + 38(044)239 – 3300, e-mail: svg@univ.kiev.ua

Л.Р.Куницкая. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон: + 38(044)239 – 3411, e-mail: larisa_kunitskaya@alsi.kiev.ua

Область научных интересов авторов: изучение структуры и свойств привитых и блок-сополимеров с химически комплементарными компонентами.

Дата поступления 26 января 2004 г.

I. Введение

В настоящее время привитые сополимеры рассматривают как перспективные гетерополимерные функциональные материалы. Их широко используют для регулирования устойчивости дисперсных систем,^{1–7} в качестве компатибилизаторов для улучшения совместимости полимерных смесей,^{8–12} как матрицы-связующие в биотехнологических процессах, макромолекулярных терапевтических системах^{13–19} и при производстве бумаги,²⁰ как полупроницаемые мембраны,^{21–23} загустители,^{24–28} пленкообразующие,^{29,30} защитные^{31–33} и лиофилизирующие^{34–40} покрытия, физические гели,⁴¹ а также агенты снижения сопротивления трения турбулентного потока.^{42–44} В последние годы в связи с бурным развитием новых нанореакторных каталитических процессов,^{45,46} нанофазных технологий создания композиционных полимерных материалов, включающих контролируемый рост наночастиц металлов в присутствии полимерных матриц,^{47,48} а также прививку полимерных цепей на поверхность неорганических наночастиц,^{49–59} интерес к таким гетерополимерным системам неуклонно растет. Это связано с широкими возможностями регулирования их структуры и свойств за счет варьирования химической природы и длины полимерных компонентов, а также количества (плотности) и распределения привитых цепей.

Значительные возможности для варьирования свойств и функций привитых сополимеров открывает соединение в их макромолекулах химически комплементарных (способных кооперативно взаимодействовать) полимерных партнеров. Такие сополимеры имеют общие черты с интермолекулярными поликомплексами. Поэтому их можно рассматривать как особый класс высокомолекулярных соединений — интрамолекулярные поликомплексы. В данном обзоре обсуждены особенности блочной структуры, поведения в растворах, а также функциональные возможности таких интрамолекулярных поликомплексов.

В конце 1950-х годов Мино и Кайзерман^{60, 61} одними из первых провели целенаправленный синтез привитых сополимеров. Однако целостной и теоретически обоснованной картины того, какая связь существует между химической природой полимерных компонентов, молекулярным строением привитых сополимеров, а также их структурой и свойствами, нет до сих пор. Поначалу это было сложно сделать в связи с трудностями получения привитых сополимеров с заданным строением и несовершенством методов определения их молекулярных параметров. А в настоящее время при наличии развитой синтетической базы и современных методов исследования небольшое число фундаментальных работ в этой области обусловлено уже другой причиной — опережающим развитием направлений практического использования привитых сополимеров: изучают только те свойства сополимеров, которые интересны с практической точки зрения.

Тем не менее были выявлены не только основные структурные разновидности привитых сополимеров, определенные как звезды, гребни и щетки,^{62–64} но и основные факторы, влияющие на их строение и поведение в растворе: химическая природа и термодинамическая совместимость полимерных компонентов, количество (плотность), длина и распределение прививок вдоль основной цепи, а также природа растворителя и его селективность (или неселективность) по отношению к отдельным полимерным компонентам.^{63–69} Как будет показано в данном обзоре, в случае привитых сополимеров, образующих интрамолекулярные поликомплексы, одним из важнейших факторов влияния становится система внутримолекулярных связей типа основа — прививка и прививка — прививка. Кроме того, в водной среде значительную роль в стабилизации структуры привитых сополимеров начинают играть гидрофобные взаимодействия между участками связывания активных групп полимерных компонентов, которые способствуют сжатию и ассоциации макроклабков.

За последние 15 лет опубликовано сравнительно немного обобщающих работ, в которых рассмотрены свойства привитых сополимеров в зависимости от плотности и молекулярной массы привитых цепей, а также термодинамической совместимости полимерных компонентов.^{62–64, 70–76} Анализ исследований в области привитых сополимеров, образующих интрамолекулярные поликомплексы, вообще не проводился. Систематические исследования данного класса полимерных соединений выполнены пока только на привитых сополимерах полиакриламида (ПАА) к поливинилового спирту (ПВС) — ПВС-*g*-ПАА. Поэтому именно этим привитым сополимерам уделено основное внимание в настоящем обзоре. Имеющиеся в литературе сведения об особенностях синтеза, структуре и свойствах других привитых сополимеров, включающих химически комплементарные полимерные компоненты, рассмотрены в сравнении с данными, полученными для ПВС-*g*-ПАА.

II. Интрамолекулярные поликомплексы

Одними из первых среди привитых сополимеров с химически комплементарными компонентами были получены сополимеры ПВС с ПАА и полисахаридов с ПАА.^{60, 61, 77–79} Вначале исследователей привлекали их специфические реологические свойства, в частности проявление значительного эффекта снижения сопротивления трения турбулентного потока (в сочетании с высокой устойчивостью к деградации) в разбавленном растворе^{42, 77, 80} и высокая вязкость в полуразбавленном растворе.⁸¹ Позже была обнаружена еще одна характерная особенность данных сополимеров — их высокая флокулирующая способность.^{5, 82, 83} Считали, что такие свойства обусловлены определенным сочетанием свойств полимерных компонентов, входящих в привитые сополимеры, и разветвленным строением макромолекул сополимеров. В дальнейшем в течение длительного времени привитые сополимеры рассматриваемого типа изучали параллельно с сополимерами, содержащими не взаимодействующие (несовместимые) или слабо взаимодействующие полимерные компоненты, без выделения их в особую группу.

Впервые на возможное существование сильных внутримолекулярных взаимодействий (водородных связей), которые определяют свойства привитых сополимеров поли-*N*-винилилпирролидона (ПВПД) к поливинилового спирту (ПВС-*g*-ПВПД), указали авторы работы⁸⁴. В отличие от ряда других привитых сополимеров в водных растворах ПВС-*g*-ПВПД было обнаружено уменьшение характеристической вязкости $[\eta]$ по сравнению со значением этого параметра для исходного полимера — ПВС. Низкое значение $[\eta]$ сохранялось в широком интервале изменения температур. Однако при добавлении в раствор диметилформамида (ДМФА), который способствует разрушению Н-связей, макромолекулы ПВС-*g*-ПВПД быстро набухали.

Бликие по сути эффекты отмечены и в более ранней статье⁸⁵. Работа была посвящена сравнительному изучению физико-химических свойств привитых сополимеров ПАА к ацетилцеллюлозе (АЦ) — АЦ-*g*-ПАА — и соответствующих полимерных смесей. Действительно, с увеличением степени прививки ПАА от 27.6 до 38.1% наблюдалось ухудшение растворимости привитого сополимера в водных растворах уксусной и муравьиной кислот, которые являются хорошими растворителями по отношению к обоим полимерным компонентам. Кроме того, значение приведенной вязкости смесей указанных полимеров во всей области составов было существенно ниже рассчитанного аддитивного, что явно указывало на комплексообразование между полимерами. Однако в этой работе авторы еще не интерпретировали полученные результаты с позиции сильного взаимодействия АЦ и ПАА.

Сильные внутримолекулярные взаимодействия были выявлены в привитых сополимерах ПВС-*g*-ПВПО (ПВПО — поливинилпиридиноксид), а также в смесях данных полимеров (термодинамические исследования сорбции паров растворителя (воды) по методу Тагер).⁸⁶ Во всей области составов смеси и привитого сополимера наблюдали отрицательные значения свободной энергии смешения и отрицательные значения параметра Флори–Хаггинса (χ_{12}), который характеризует термодинамическое сродство полимеров в конкретном растворителе. Для сополимеров с содержанием ПВПО 0.39 и 0.43 значения параметра χ_{12} составляли –1.9 и –3.8 соответственно. Были отмечены также более низкие значения термодинамических параметров для ПВС-*g*-ПВПО по сравнению с аналогичными параметрами для смеси полимеров. На этом основании сделан важный вывод о том, что совместимость полимерных компонентов в привитом сополимере выше, чем в смеси.⁸⁶

На существование сильных взаимодействий между основной и боковыми цепями в привитых сополимерах полиакриловой (ПАК) или полиметакриловой (ПМАК) кислот к ПВС, а также полиэтиленгликоля (ПЭГ) к ПМАК было обращено внимание в публикациях^{87–89}. В частности, авторы работы⁸⁷ в процессе прививки ПМАК к ПВС методом радикальной полимеризации с использованием соли Ce(IV) в качестве инициатора наблюдали выпадение сополимера в осадок за счет образования Н-связей между полимерными компонентами. В этом случае состав привитого сополимера ПВС-*g*-ПМАК был близок к эквимольному. Статья⁸⁸ посвящена исследованию влияния комплексообразования между ПМАК и ПЭГ в составе шитого привитого сополимера ПМАК-*g*-ПЭГ на набухание гидрогеля и выделение из него растворенного лекарственного вещества. Показано, что образование Н-связей препятствует набуханию гидрогеля и снижает его проницаемость. При эквимольном соотношении ПЭГ и ПМАК скорости набухания гидрогеля и выделения из него растворенного вещества оказались минимальными. Сложный характер ассоциации в растворах привитых сополимеров на основе ПАК и поли-*N,N*-диметилакриламида (ПДМАА) отмечен в работе⁹⁰. Установлено, что из молекул ПАК-*g*-ПДМАА в водной среде формируются сферические ассоциаты диаметром 150 нм, стабилизированные за счет образования не только внутримолекулярных, но и межмолекулярных Н-связей между полимерными компонентами.

Предпринимались попытки проанализировать взаимодействие свободных и ковалентно связанных полимерных партнеров,⁹¹ а также изменение термодинамического сродства между полимерными компонентами с увеличением плотности прививок.⁹² Авторы работы⁹¹ изучали термодинамику равновесного комплексообразования между линейными макромолекулами и химически комплементарными олигомерами в разбавленном растворе для случаев, когда олигомеры ковалентно связаны одним концом с макромолекулами и когда оба компонента свободны в растворе. На основе предложенного общего статистико-механического подхода проведены расчеты полимерной конформации (с использованием простой модели случайных блужданий). Свободную энергию олигомера в комплексно-связанном состоянии рассчитывали с использованием метода производящих функций. При этом в конформации связанного олигомера длины петель, связанных участков и «хвостов» не были ограничены. Результаты моделирования свободных олигомеров сопоставляли с результатами, полученными для олигомеров, ковалентно связанных с макромолекулами. Теоретический анализ позволил объяснить многие экспериментальные данные, в частности зависимость доли комплексно-связанных звеньев олигомера от энергии связывания и длины его цепи, а также увеличение эффективности комплексообразования при наличии ковалентной связи между полимерными реагентами.

Влияние плотности прививок на взаимодействие компонентов бинарного слоя привитых полимеров (на примере амфифильных диблоксополимеров, адсорбированных на границе раздела жидкость–жидкость) рассмотрено в работе⁹². Показана особая роль соотношения между радиусом Флори R_F , который имеют свободные изолированные прививки в данном растворителе, и расстоянием D между центрами соседних прививок. Равенство $D = R_F$ рассматривалось как порог перекрывания клубков прививок. Показано, что система ведет себя как двумерный регулярный раствор, в котором параметр взаимодействия компонентов χ_{12} уменьшается с ростом D . Установлены две области уменьшения χ_{12} в зависимости от плотности прививок. В области значений D , не достигающих порога перекрывания ($D > R_F$), величина χ_{12} уменьшается по закону

$$\chi_{12} = \left(\frac{R_F}{D}\right)^2,$$

а при высокой плотности прививок ($D < R_F$) реализуется соотношение

$$\chi_{12} \approx \left(\frac{R_F}{D}\right)^{3/4}$$

или

$$\chi_{12} \approx \left(\frac{R_F}{D}\right)^{5/3}$$

в зависимости от исходных теоретических посылок (граничных условий). Таким образом, согласно предсказаниям данной теории, взаимодействие компонентов бинарного слоя должно ослабляться с увеличением плотности прививок, причем наиболее сильно при $D > R_F$.⁹²

Вместе с тем в подавляющем большинстве других работ, посвященных синтезу и исследованию свойств привитых сополимеров, которые содержат химически комплементарные полимерные компоненты, такие как уже отмеченные ПВС и ПАА,^{60, 61, 78, 93, 94} полисахариды (декстран, крахмал, гидрокси- и карбоксиметилцеллюлозу) и ПАА^{43, 77, 79, 81, 95–100} или поли-*N*-изопропилакриламид (ПИПАА),^{101, 102} а также ПВС и ПАК,^{89, 103} полиэтиленоксид (ПЭО) и ПАК,¹⁰⁴ ПАА,¹⁰⁵ сополимер акриловой кислоты (АК) с акриламидом (АА)¹⁰⁶ или ПИПАА,¹⁰⁷ хитозан и ПАК,¹⁴ наконец, ПАК и ПИПАА,^{21, 108} особый статус этих сополимеров не учтен.

Однако именно привитые сополимеры с сильными внутримолекулярными взаимодействиями являются высокоэффективными флокулянтами,^{5, 109} устойчивыми к деградации агентами снижения сопротивления трения турбулентного потока,^{44, 110} и обладают повышенной связывающей способностью.⁸⁸ Высокую связывающую способность привитых сополимеров с взаимодействующими полимерными компонентами, в частности, подтверждают данные работы¹¹¹, в которой сопоставлено комплексообразование с ионами Cu^{2+} индивидуальной ПМАК и ПМАК, входящей в состав привитого сополимера АЦ-*g*-ПМАК. Методом потенциометрического титрования исходного водно-солевого раствора АЦ-*g*-ПМАК ($c_{\text{NaCl}} = 0.1$ моль·дм⁻³) и того же раствора в присутствии ионов Cu^{2+} (концентрация от $5 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) определена константа комплексообразования привитых цепей с ионами меди ($\sim 10^{6.5}$), которая оказалась выше, чем аналогичная константа для индивидуальной ПМАК. Авторы правомерно связали более высокую комплексообразующую способность ПМАК, привитую к АЦ, с проявлением специфических конформационных эффектов в макромолекулах данного сополимера.

На основе анализа литературы и собственных исследований в области привитых сополимеров,^{44, 112} а также интермолекулярных поликомплексов,¹¹³ нами была высказана идея о том, что привитые сополимеры с химически комплементарными основной и привитыми цепями относятся к особому классу полимерных соединений — интрамолекулярным поликомплексам.¹¹⁴ Доказательства этого были получены в ходе детальных исследований реакций образования, структуры, поведения в растворе и ряда функциональных возможностей привитых сополимеров ПАА-*g*-ПВС в зависимости от количества и молекулярной массы привитых цепей. Остановимся на особенностях получения и свойствах привитых сополимеров, образующих интрамолекулярные поликомплексы. Однако предварительно определим круг тех полимеров, которые могут быть отнесены к рассматриваемому классу, и обсудим критерии, которыми при этом необходимо руководствоваться.

III. Комплексообразование ковалентно не связанных полимерных партнеров как критерий химической комплементарности компонентов привитых сополимеров

Известно, что самопроизвольное образование интермолекулярных комплексов за счет кооперативной системы связей той или иной природы (электростатических, водородных, донорно-акцепторных, ван-дер-ваальсовых) является отличительным признаком пар химически комплементарных полимеров.^{115, 116} Формирование кооперативной системы связей вызывает резкое смещение равновесия на макромолекулярном уровне в сторону образования поликомплекса. При этом константа устойчивости K , интермолекулярных поликомплексов возрастает в соответствии со степенной функцией числа звеньев ν (или длины) полимерной цепи.¹¹⁶ Для проявления кооперативности взаимодействия полимеров необходима некоторая критическая длина цепи, зависящая от энергии единичной связи. Кроме того, взаимодействующие макромолекулы должны иметь определенное структурное и конформационное соответствие (структурную и конформационную комплементарность).^{115–117} Большое значение имеет выбор растворителя, молекулы которого не должны конкурировать с активными группами полимеров или экранировать их, т.е. не должны препятствовать образованию системы интермолекулярных связей.¹¹⁶

На основе изложенного выше можно заключить, что способность к внутримолекулярному кооперативному взаимодействию должны иметь гетерогенные полимеры блочного типа (привитые и блок-сополимеры), которые содержат химически и структурно комплементарные полимерные блоки достаточной длины. Именно такие гетерогенные полимеры и будут составлять класс интрамолекулярных поликомплексов. Критерием отнесения конкретных привитых и блок-сополимеров к рассматриваемому классу соединений должны быть данные о самопроизвольном комплексообразовании ковалентно не связанных полимерных компонентов. Отметим, что для привитых сополимеров в качестве средней длины реагирующего блока следует рассматривать среднее число звеньев в основной цепи между соседними прививками.

Используя указанный выше критерий, нетрудно показать, что предположение о химической комплементарности ряда полимерных компонентов привитых сополимеров, сделанное в предыдущем разделе, является обоснованным. Действительно, известны реакции самопроизвольного комплексообразования между ковалентно не связанными поликислотами (ПАК, ПМАК), с одной стороны, и полиспиртами (ПВС), полиэфирами (ПЭО), полиамидами (ПАА) и полисахаридами (например, метил- или гидроксиэтилцеллюлозой и хитозаном) — с другой.^{115, 118–121} Что касается ПВС и ПАА, то их химическая комплементарность была доказана нами в ходе специальных исследований (данные о комплексообразовании между этими полимерами в литературе отсутствовали). Это был первый необходимый этап изучения привитых сополимеров ПВС-*g*-ПАА, образующих интрамолекулярные поликомплексы.

В нескольких работах (см., например,^{93, 122}) охарактеризованы только отдельные свойства смесей ПВС с ПАА и никаких выводов об образовании интермолекулярных поликомплексов между этими полимерами не было сделано. В ходе вискозиметрических исследований данной системы установлено низкое значение параметра $K_{AB} = 0.3$, что свидетельствовало о невысокой степени перекрытия молекул сорта А (ПВС) и В (ПАА) в разбавленном водном растворе.⁹³ Автором работы¹²² зафиксировано фазовое разделение в системе ПВС–ПАА–H₂O при определенных соотношениях

полимеров, однако такой эффект не был интерпретирован как следствие образования интермолекулярных поликомплексов. С учетом сказанного выше была изучена система ПВС–ПАА в водном растворе и в блочном состоянии при варьировании молекулярной массы и химического строения полимерных партнеров с помощью методов вискозиметрии, ИК-спектроскопии, скоростной седиментации, гель-хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), солюбилизации бензола.^{123–129} Кратко рассмотрим основные результаты этих работ.

Факт образования интермолекулярных поликомплексов в системе ПВС–ПАА в условиях $M_{ПАА} \gg M_{ПВС}$, когда макромолекулы ПАА по отношению к ПВС можно считать матрицами, был установлен традиционным вискозиметрическим методом. Критерием наличия взаимодействия полимеров было отклонение значения отношения удельной вязкости смеси к сумме удельных вязкостей индивидуальных компонентов от единицы.¹²⁴ В случае относительно низкомолекулярного образца ПВС ($M_v = 4 \cdot 10^4$) это отношение было меньше единицы, что указывало на образование частиц интермолекулярных поликомплексов с компактной структурой. В случае более высокомолекулярных образцов ПВС с $M_v = 8 \cdot 10^4$ и $1.2 \cdot 10^5$ оно было больше единицы, т.е. происходило образование все более рыхлых ассоциативных частиц интермолекулярных поликомплексов. В дальнейших исследованиях этой системы методами скоростной седиментации и гель-хроматографии был установлен постоянный состав данных поликомплексов, который не зависел от соотношения между ПВС и ПАА в растворе^{124, 128} и от молекулярных параметров ПВС (в исследованном интервале их изменения), но уменьшался от $\varphi_{хар} = 9$ до $\varphi_{хар} = 4$ кгПВС · (кгПАА)^{–1} ($\varphi_{хар}$ — характеристический состав) при увеличении $M_{v, ПАА}$ от $2.72 \cdot 10^6$ до $4.4 \cdot 10^6$ (см.^{124, 127–129}). Таким образом был установлен значительный избыток молекул ПВС в частицах поликомплексов. Кроме того, было показано, что макромолекулы индивидуальных ПВС и ПАА находятся в воде в ассоциированном состоянии, а в процессе комплексообразования их ассоциаты разрушаются. С учетом этого значительный избыток ПВС в интермолекулярных поликомплексах был объяснен взаимодействием длинных макромолекул ПАА с частично разрушенными ассоциатами ПВС.

Взаимодействие полимеров за счет образования системы водородных связей доказано методом ИК-спектроскопии.^{124, 126, 127} На рис. 1 представлены две наиболее важные области ИК-спектров тонких пленок ПАА и интермолекулярного поликомплекса, а на рис. 2 — результаты компьютерного разделения по методу сплайн-функций перекрывающихся полос в областях Амид I и Амид II. На основе детального анализа положений и относительных интенсивностей отдельных полос в спектрах пленки ПАА и интермолекулярных поликомплексов были установлены следующие структуры Н-связей: небольшое количество «открытых» димеров COOH-групп (эти группы возникли в результате гидролиза некоторой части амидных групп ПАА), которым соответствует полоса $\nu_{C=O} = 1724$ см^{–1}; небольшое количество свободных амидных групп, которым отвечает полоса Амид I при 1707 см^{–1}; значительное количество *транс*-мультимеров амидных групп, для которых характерны полосы Амид I при 1692 см^{–1} (концевые С=О-группы *транс*-мультимеров) и 1679 см^{–1} (связанные Н-связями С=О-группы *транс*-ассоциатов); большое число *цис*–*транс*-мультимеров амидных групп, наличие которых отражает полоса Амид I при 1661 см^{–1}. В спектрах интермолекулярных поликомплексов выделена также отдельная полоса при 1670 см^{–1} (см. рис. 2,а), которая отвечает Н-связям между ПВС и ПАА. С целью установления изменения в структуре данных поликомплексов по сравнению с ПАА были сопоставлены числа амидных групп, образующих те

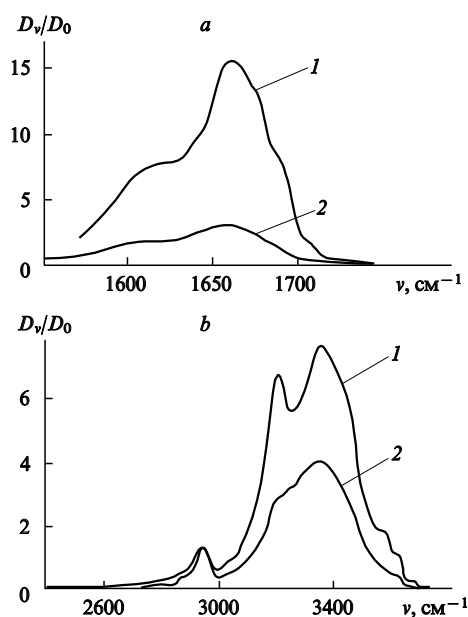


Рис. 1. Приведенные ИК-спектры пленок ПАА (1) и интермолекулярного поликомплекса ПВС–ПАА при $\varphi = \varphi_{\text{хар}} = 4 \text{ кгПВС} \cdot (\text{кгПАА})^{-1}$ (2) в областях Амид I, Амид II (a) и частот С–Н-, N–H-, O–H-колебаний (b).

D_0 — амплитуда полосы «внутреннего стандарта» (С–Н-колебаний метиленовых групп); $T = 293 \text{ K}$, $l = 7\text{--}9 \text{ мкм}$; $M_{\text{вПАА}} = 4.4 \cdot 10^6$, $M_{\text{вПВС}} = 4 \cdot 10^4$.

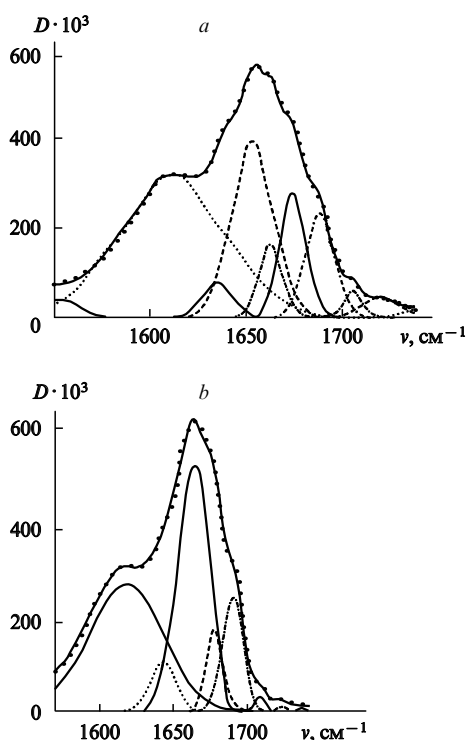


Рис. 2. Данные компьютерной обработки ИК-спектров интермолекулярного комплекса при $\varphi = \varphi_{\text{хар}}$ (a) и ПАА (b) в областях Амид I, Амид II. Показаны экспериментальные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) контуры перекрывающихся полос, а под ними — контуры разделенных полос.

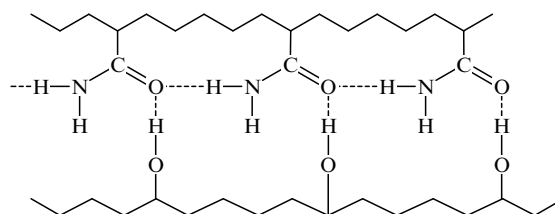
или иные структуры Н-связей. Количественные расчеты проводили с учетом:^{127, 129} 1) близости смещений полос Амид I связанных амидных групп интермолекулярных поликомплексов и ПАА относительно полосы свободных амидных групп; 2) отсутствия значительных ориентационных явлений в тонких пленках данных полимеров;¹³⁰ 3) закона Бугера – Ламберта – Бера

$$B_i = A_i l c_i,$$

где B_i — кажущийся интегральный коэффициент поглощения i -ой полосы Амид I в ИК-спектре, A_i — истинный интегральный коэффициент поглощения полосы, l — толщина пленки, c_i — молярная концентрация в пленке амидных групп, которые находятся в i -ом состоянии.

Чтобы нивелировать влияние разной толщины пленок на пути света и различного содержания акриламидных звеньев в пленках ПАА и интермолекулярных поликомплексах, значения B_i нормировали на кажущийся интегральный коэффициент поглощения B_0 полосы $\nu_{\text{C-H}}$ колебаний метиленовых групп, пропорциональный концентрации всего полимерного вещества, и на величину молярной доли акриламидных звеньев в полимерном образце ($X_{\text{нПАА}}$). Рассчитанные таким способом значения $B_i/B_0 X_{\text{нПАА}}$ (табл. 1) пропорциональны молярной доле амидных групп в i -ом состоянии. Кроме указанных величин, в табл. 1 приведены также значения эффективной длины *транс*-мультимеров амидных групп (параметр β).

Как видно из данных, представленных в табл. 1, при комплексобразовании ПАА с ПВС разрушается значительное количество *цис*–*транс*-мультимеров амидных групп (полоса $\sim 1661 \text{ см}^{-1}$), появляются Н-связи между полимерами (полоса $\sim 1670 \text{ см}^{-1}$), несколько уменьшается количество *транс*-мультимеров амидных групп (полоса $\sim 1692 \text{ см}^{-1}$), однако их длина возрастает более чем в 2 раза. На наш взгляд, эффект увеличения жесткости полиакриламидной цепи при комплексобразовании с ПВС обусловлен образованием такой последовательности Н-связей между сегментами данных полимеров:¹²⁹



Вывод о взаимодействии в растворе ПАА с ассоциатами ПВС полностью подтвержден результатами сравнительных структурных исследований смесей ПВС–ПАА составов $\varphi = \varphi_{\text{хар}}$ и $\varphi = 1 \text{ кгПВС} \cdot (\text{кгПАА})^{-1}$, а также индивидуальных

Таблица 1. Значения приведенных кажущихся интегральных коэффициентов поглощения полос Амид I ($B_i/B_0 X_{\text{нПАА}}$) и значения эффективной длины *транс*-мультимеров амидных групп (β) для ПАА и интермолекулярного поликомплекса ПВС–ПАА.

$B_i/B_0 X_{\text{нПАА}}$ для $\nu \text{ (см}^{-1}\text{)}$					$\beta = \frac{B_{1679}}{B_{1692}}$
1661	1670	1679	1692	1707	
Образец — ПАА					
8.37	—	1.33	2.64	0.16	0.50
Образец — ПВС–ПАА (см. а)					
5.69	1.31	2.47	2.28	0.32	1.08

^a $M_{\text{вПАА}} = 4.4 \cdot 10^6$ (степень гидролиза $\sim 1\%$), $M_{\text{вПВС}} = 4 \cdot 10^4$.

Механизм прививки ПАА к гидроксилсодержащим полимерам, в том числе и к ПВС, до недавнего времени считался хорошо известным.^{77, 78, 81, 96, 155} В соответствии с ним первой стадией реакции является формирование комплексов Ce(IV) с несколькими ОН-группами основной цепи.¹⁵⁶ Затем происходит распад этих комплексов с образованием макроинициаторов радикальной привитой сополимеризации.

В работе¹²⁹ была поставлена цель: синтезировать два ряда привитых сополимеров, в каждом из которых изменялся бы только один из двух наиболее важных параметров, определяющих свойства привитых сополимеров, — число (N) или молекулярная масса привитых цепей. Для этого сначала варьировали отношение молярных концентраций ионов Ce^{4+} и звеньев ПВС (α) при постоянном отношении (γ) молярных концентраций ионов Ce^{4+} и мономера — акриламида. Таким способом был получен ряд сополимеров ПВС-*g*-ПАА(1–3),[†] в котором N изменялось от 25 до 49, а молекулярная масса прививок в образцах 1–3 оставалась сопоставимой ($M_v \sim 1 \cdot 10^5$). Был получен также ряд сополимеров ПВС-*g*-ПАА(4–6), в которых N увеличивалось от 25 до 42, а молекулярная масса прививок уменьшалась от $3.72 \cdot 10^5$ до $1.63 \cdot 10^5$. Далее изменяли величину γ при постоянном отношении α . В результате был синтезирован ряд образцов ПВС-*g*-ПАА(8–10), в котором при $N = 9$ молекулярная масса прививок изменялась от $3.72 \cdot 10^5$ до $5.1 \cdot 10^5$ (см.¹²⁹). Отдельно был получен образец ПВС-*g*-ПАА(7), в котором $N = 4$, а $M_v = 1.12 \cdot 10^6$ (см.¹¹²). Отметим, что во всех полученных сополимерах $M_{v\text{ПВС}} = 8 \cdot 10^4$.

С учетом термодинамического сродства между ПВС и ПАА, а также явления матричной полимеризации мономеров одной химической природы в присутствии комплементарных макромолекул другой химической природы^{47, 155} было высказано предположение о матричном характере радикальной привитой сополимеризации ПАА к ПВС. На правильность этой идеи указывают также данные работы¹⁵⁷, в которой наблюдали матричный эффект (увеличение на порядок скорости роста цепи ПМАК) в процессе прививки ПМАК к гранулам крахмала. Чтобы подтвердить или опровергнуть это предположение, в работе¹⁵⁸ изучали кинетику данной реакции в сравнении с кинетикой гомополимеризации акриламида, которую проводили в аналогичных экспериментальных условиях. Таким образом пытались выявить кинетический матричный эффект.⁴⁷ Для определения кинетических параметров реакции, таких как длительность начальной стадии медленного развития процесса — стадии иницирования (τ_0) — и скорости полимеризации v_p^{20} и v_p^{60} при конверсии $K = 20$ и 60% соответственно, использовали дилатометрический метод.¹⁵⁸ При этом в одной серии экспериментов повышали значения α при постоянном значении γ (рис. 5, табл. 2), что, как отмечено выше, приводило к увеличению количества прививок в привитых сополимерах (образцы ПВС-*g*-ПАА(1–3)). В другой серии экспериментов сохраняли неизменным отношение α и уменьшали γ , достигая удлинения привитых цепей при постоянном N (образцы ПВС-*g*-ПАА(8–10)). Результаты исследований в целом показали повышение скорости привитой сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией акриламида (см. табл. 2).¹⁵⁸ Однако когда плотность растущих дочерних цепей становилась слишком высокой (см. данные для ПВС-*g*-ПАА(3) в табл. 2), матричный эффект исчезал.

Таким образом, был не только установлен кинетический матричный эффект при синтезе ПВС-*g*-ПАА, но и показана его связь с плотностью растущих цепей. Действительно, в области относительно небольших значений $\alpha < 0.055$, т.е. небольших значений N в конечном сополимере, наблюдалось

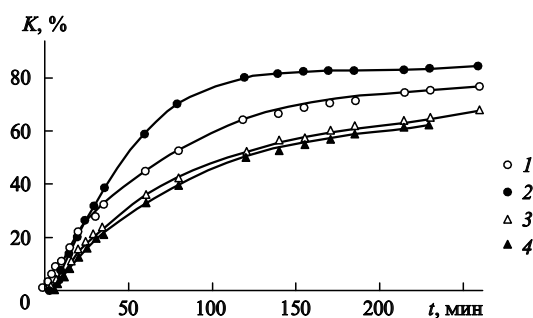


Рис. 5. Зависимость конверсии мономера от времени в реакциях гомополимеризации АА (1) и привитой сополимеризации ПАА к ПВС с растущей плотностью привитых цепей (2–4).

$T = 298 \text{ K}$; значения α и γ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Соотношение реагентов и кинетические параметры гомополимеризации АА и привитой сополимеризации ПАА к ПВС.

Полимер	α (см. ^а)	τ_0 , мин	$v_p^{20} \cdot 10^4$, (см. ^б)	$v_p^{60} \cdot 10^4$, (см. ^б)	K , % (см. ^с)
ПАА	1.000 ^д	8	0.95	0.48	60
ПВС–ПАА(1)	0.014	2	1.85	0.99	73
ПВС–ПАА(2)	0.027	3	1.96	1.69	82
ПВС–ПАА(3)	0.055	5	0.99	0.48	62

^а Параметр γ для всех полимеров был равен 10^{-3} .

^б В моль $\cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. ^с Конверсия через 200 мин.

^д Молярное соотношение между Ce^{4+} и этиловым спиртом.

уменьшение τ_0 (по сравнению с гомополимеризацией акриламида) и практически двукратное увеличение скорости роста цепей ПАА в составе привитого сополимера. В то же время при $\alpha = 0.055$ кинетические параметры привитой сополимеризации практически не отличались от тех, которые были определены по кинетическим кривым гомополимеризации акриламида (см. табл. 2). Этот важный результат можно объяснить, во-первых, уменьшением с ростом N средней длины реагирующего блока матрицы (т.е. среднего расстояния между соседними прививками на основной цепи), которая доступна для комплексообразования с растущими цепями ПАА, и, во-вторых, увеличением стерических препятствий для реализации связывания основной и привитых цепей.¹⁵⁸ В отличие от этого в процессе получения образцов ПВС-*g*-ПАА(8–10) с постоянным значением N и различной длиной прививок кинетический матричный эффект наблюдали при всех вариациях отношения γ и постоянном значении $\alpha = 0.014$ (см.¹⁵⁸).

Установление кинетического матричного эффекта и его зависимости от плотности растущих цепей — первый шаг на пути исследования нового явления — матричной привитой сополимеризации. Следующим шагом должно стать установление структурного матричного эффекта, который также является характерной чертой матричных процессов.⁴⁷

V. Система внутримолекулярных связей типа основа – прививка и прививка – прививка — главный фактор стабилизации структуры интрамолекулярных поликомплексов

Установление детальной структуры и количества межмолекулярных связей в интермолекулярных поликомплексах имеет большое значение для понимания механизма комплексообразования полимеров на уровне единичных контактов

[†] В скобках указаны номера образцов.

активных групп. Такого рода исследования, выполненные с использованием чаще всего ИК-спектроскопии и метода ЯМР, хорошо известны (см. например,^{159–161}). Указанные методы позволяют также проследить за изменением состояния данных поликомплексов под влиянием различных факторов, в частности изменения pH среды¹⁶² и температуры.^{163, 164} Особо важны такие исследования в случае поликомплексов между неионогенными полимерами, когда оценить количество связей другими более простыми методами, например потенциометрическим титрованием, как для полиэлектролитов,^{113, 115–117} невозможно.

Детально системы внутримолекулярных связей в привитых сополимерах, в том числе содержащих химически комплементарные компоненты, не изучены, хотя во многих работах (см.^{14, 103, 142, 144, 165}) использованы методы ИК-спектроскопии и ЯМР. При этом ставилась другая задача — доказать факт образования привитых сополимеров. Вместе с тем для привитых сополимеров, образующих интрамолекулярные поликомплексы, исследование системы внутримолекулярных связей, а также изменений в ней в зависимости от количества (плотности) и молекулярной массы (длины) прививок имеет принципиальное значение, тем более что формирование такой системы происходит еще в процессе синтеза данных сополимеров (матричный эффект). Поэтому при изучении привитых сополимеров ПВС-g-ПАА этому вопросу уделяли значительное внимание. Кратко обсудим полученные результаты.

Подтверждение правомерности отнесения синтезированных привитых сополимеров к интрамолекулярным поликомплексам было получено прежде всего методом ИК-спектроскопии.^{114, 129, 166} Тщательный анализ ИК-спектров тонких пленок ПВС-g-ПАА(1–3) (имеющих различное число N) с использованием компьютерного разделения полос колебаний в областях Амид I, Амид II по методу сплайн-функций показал, что структуру макромолекул привитых сополимеров фиксирует целая система водородных связей, которая включает Н-связи между основной и привитыми цепями (как в соответствующем интермолекулярном поликомплексе) и Н-связи между звеньями прививок (*цис*–*транс*-мультимеры амидных групп).^{129, 166} Увеличение N вызывало существенные изменения в этой системе связей (рис. 6).¹²⁹ Действитель-

но, когда число прививок было не очень большим ($N \leq 25$), в макромолекулах ПВС-g-ПАА появлялось много Н-связей типа основа–прививка и сравнительно немного Н-связей типа прививка–прививка (см. рис. 6,а). С увеличением N от 25 до 49 в исследованном ряду сополимеров происходило увеличение стерических препятствий для реализации термодинамического сродства между ПВС и ПАА. В результате число Н-связей между основной цепью и прививками уменьшалось, а число Н-связей между сближающимися прививками росло (см. рис. 6,с). При промежуточном значении $N = 31$ в основном реализовывались Н-связи обоих типов (см. рис. 6,б), на что однозначно указывали данные ИК-спектроскопии.¹²⁹

Влияние молекулярной массы прививок на систему Н-связей изучали на серии синтезированных образцов ПВС-g-ПАА(8–10), в которой сохранялось постоянное значение $N = 9$. Для этого, как и раньше, проводили компьютерную обработку спектров тонких пленок сополимеров в областях Амид I и Амид II по методу сплайн-функций. В спектрах данных привитых сополимеров наблюдались все полосы Амид I, которые были определены и в спектрах интермолекулярных поликомплексов ПВС–ПАА, в том числе полоса 1670 см^{-1} , отражающая наличие последовательности Н-связей между ПВС и ПАА (см. раздел III).¹⁶⁷ Таким образом, было доказано, что в макромолекулах исследованных образцов сополимеров с различной длиной привитых цепей также образуется интрамолекулярный поликомплекс. Установлено, что наибольшее число Н-связей типа основа–прививка и наименьшее число Н-связей типа прививка–прививка характерны для образца ПВС-g-ПАА(9) с промежуточной молекулярной массой прививок ($M_{\text{вПАА}} = 4.3 \cdot 10^5$). При $M_{\text{вПАА}} > 4.3 \cdot 10^5$ система Н-связей в сополимере менялась: резко снижалось количество Н-связей основа–прививка и более чем в 5 раз возрастала жесткость привитых цепей, оцениваемая по увеличению эффективной длины *транс*-мультимеров амидных групп. Фактически наблюдался эффект отчуждения и вытягивания прививок в различные стороны от основной цепи, когда их молекулярная масса (длина) превышала некоторое критическое значение M^* (рис. 7).^{129, 167}

Описанные изменения в системе Н-связей ПВС-g-ПАА с увеличением N и молекулярных масс привитых цепей отражались на всех исследованных свойствах интрамолекулярных комплексов.

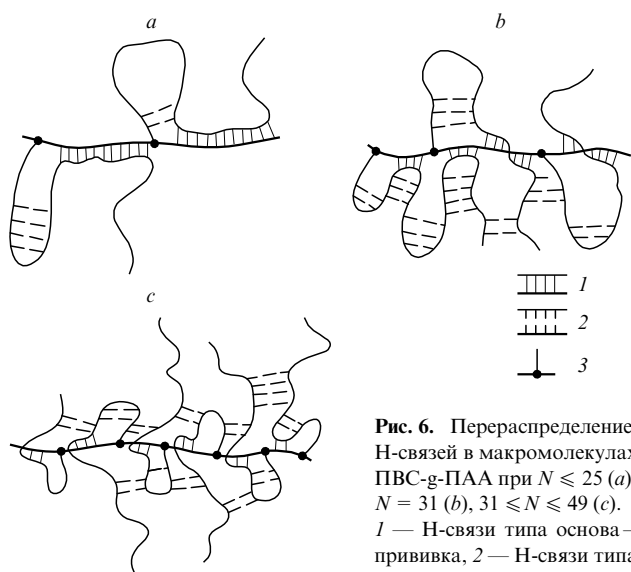


Рис. 6. Перераспределение Н-связей в макромолекулах ПВС-g-ПАА при $N \leq 25$ (а), $N = 31$ (б), $31 \leq N \leq 49$ (с). 1 — Н-связи типа основа–прививка, 2 — Н-связи типа прививка–прививка, 3 — прививка.

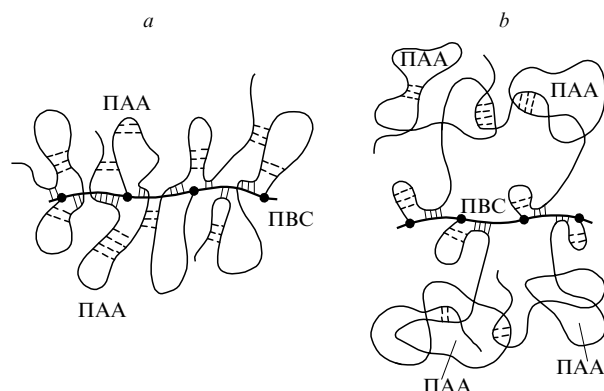


Рис. 7. Схема, иллюстрирующая эффект отчуждения прививок от основной цепи.

а — $M_{\text{вПАА}} < M^*$, б — $M_{\text{вПАА}} > M^*$; обозначения элементов схемы см. на рис. 6.

VI. Влияние плотности прививок на структуру в блочном состоянии и поведение в растворе интрамолекулярных поликомплекссов

Структурных исследований привитых сополимеров в блоке гораздо меньше, чем структурных исследований их растворов, а также блок-сополимеров. Наибольшая часть публикаций касается привитых сополимеров с термодинамически несовместимыми компонентами,^{168–177} хотя встречаются работы, касающиеся структуры привитых сополимеров с химически комплементарными основной и привитыми цепями (см., например,²⁵). Для выявления общих черт и особенностей блочной структуры ПВС-*g*-ПАА по сравнению со структурами других привитых сополимеров обсудим результаты указанных выше работ. Известно, что в линейных блок-сополимерах несовместимость компонентов вызывает микрофазовое разделение с образованием регулярных суперкристаллических структур: плоских ламелей (при близком содержании компонентов), цилиндрических или сферических доменов, которые формируются из минорного компонента при увеличении содержания основного полимера.⁶² Состояние границы между доменами (резкая или размытая) определяется молекулярной массой блоков. Чем она выше, тем больше степень сегрегации (степень микрофазового разделения) блоков, соответственно, тем более резкой становится граница раздела. В качестве меры сегрегации блоков чаще всего используют смещение температуры стеклования какой-либо микрофазы относительно T_g соответствующего гомополимера.^{172, 174} Уменьшение сегрегации блоков (увеличение степени совместимости компонентов блок-сополимера) отражается во все большем смещении значений T_g для «жесткой» и «мягкой» микрофаз по температурной шкале навстречу друг другу.

В случае звездообразных привитых сополимеров, состоящих из f ветвей, каждая из которых является двублочным сополимером, например на основе изопрена или бутадиена («мягкий» блок) и стирола или α -метилстирола (жесткий блок), молекулярные массы блоков гораздо меньше влияют на структуру, чем плотность ветвей или порядок расположения жесткого и мягкого блоков в звезде (в центре или на периферии).^{168–172} В частности, влияние плотности ветвей (в области значений f от 2 до 18) на структуру звездообразных сополимеров изопрена (внутренняя часть ветвления) со стиролом (внешняя часть) при $w_{\text{изопрен}}/w_{\text{стирол}} = 0.7/0.3$ и молекулярной массе прививок $(2.3–10) \cdot 10^4$ показано в работах^{168–171}. Ковалентно не связанные ответвления образовывали суперкристаллическую структуру цилиндрического типа: длинные цилиндрические домены полистирола (ПС) в матрице полиизопрена (ПИП). Такая структура сохранялась и при малой плотности ветвей ($f < 6$ и $M_n = 3.3 \cdot 10^4$). При большем значении f структура «звезды» резко изменялась: обе фазы ПС и ПИП становились непрерывными. Блоки ПС образовывали две взаимопроникающие тетраэдрические решетки в непрерывной матрице из блоков ПИП. Роль порядка расположения блоков в «звезде» отражена в работе¹⁷². Показано, что при расположении разветвленного эластомерного блока в центре разделение микрофаз в структуре было близко к полному. Если же разветвленным центральным блоком был жесткий блок, происходило смешение компонентов.

Структура привитых сополимеров традиционного типа, в которых один из компонентов выступает как основная цепь, а другой — в качестве прививки, определяется не только плотностью и порядком расположения жесткого и мягкого блоков, но и молекулярной массой прививок. Об этом свидетельствуют данные работ^{173–177}, авторы которых пришли к

общему выводу: с уменьшением длины и плотности прививок происходит увеличение взаимного смешения основной и привитых цепей. Действительно, в структуре привитого сополимера ПЭА-*g*-ПС (ПЭА — полиэтилакрилат) при малой плотности прививок (в среднем одна на основную цепь) наблюдали нерегулярные фракталоподобные микрообласти, в то время как при высокой плотности жестких прививок (в среднем 3 на одну цепь ПЭА) обнаруживали упорядоченные ламелярные микродомены.¹⁷³ Для сополимера ПБ-*g*-ПС (ПБ — полибутадиен) методом ДСК установлен эффект взаимного смешения компонентов (значительное снижение температуры стеклования ПС в сополимере по сравнению с T_g гомополимера и уменьшение степени кристалличности ПБ) при низкой плотности прививок, который, однако, исчезал при повторном нагреве образца (на втором сканировании).¹⁷⁴ С ростом плотности прививок значение T_g для ПС-микрофазы даже увеличивалось и было на 6–7 градусов выше, чем для индивидуального ПС. Значительное сближение значений T_g для полидиметилсилоксана (ПДМС) и ПС установлено и в привитых сополимерах ПС-*g*-ПДМС с низкими молекулярной массой и плотностью прививок.¹⁷⁴ С увеличением каждого из этих параметров степень микрофазового разделения также возрастала. Аналогичные эффекты отмечены и для привитых сополимеров ПЭО к ПЭА, ПС, полиамиду 12, сополимерам МА или ММА со стиролом и к сополимеру этилена с виниловым спиртом.^{175–177} Во всех случаях наблюдалось повышение степени кристалличности цепей ПЭО при увеличении их количества на основной цепи и длины.

Для привитых сополимеров с химически комплементарными компонентами, таких как КР-*g*-ПАА и АМ-*g*-ПАА (КР — крахмал, АМ — амилоза), с помощью метода рентгенографии установлено сильное взаимное смешение основной и привитых цепей в широком интервале изменения значения плотности прививок.²⁵ В результате этого основная цепь теряла способность кристаллизоваться.

Авторами работ^{123, 129} проведены структурные исследования привитых сополимеров ПВС-*g*-ПАА методом ДСК, результаты которых были сравнены с аналогичными данными для индивидуальных полимеров. При относительно небольшом числе прививок ($N \leq 25$) на ДСК-термограммах (рис. 8) наблюдали только один скачок теплоемкости, т.е. один переход стеклования (кривые 1, 2), температура которого $T_g = 459.5–463.5$ К (в зависимости от образца) находилась между соответствующими температурами стеклования ПВС ($T_g = 331.5$ К) и ПАА ($T_g = 464$ К). С учетом малого содержания ПВС в привитых сополимерах (2.4–4.0 мас.%) это свидетельствовало о полной совместимости полимерных компонентов в данных образцах сополимеров и об однородности их структуры. Однако при $N > 25$ на термограммах

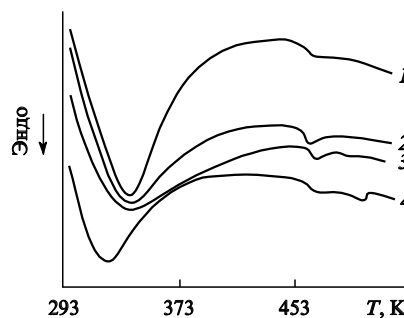


Рис. 8. ДСК-Термограммы (первое сканирование) для образцов ПВС-*g*-ПАА(7) (1), ПВС-*g*-ПАА(1) (2), ПВС-*g*-ПАА(2) (3), ПВС-*g*-ПАА(3) (4).

ПВС-*g*-ПАА появлялся второй скачок теплоемкости. Это указывало на микрофазовое разделение в структуре сополимеров. Величина и температура второго скачка теплоемкости (второго перехода стеклования), который сохранялся и после многократного проведения циклов нагрев – охлаждение, увеличивались с ростом N (см. рис. 8, кривые 3, 4). Было установлено, что микрофазовое разделение в сополимерах с высокой плотностью прививок обусловлено существованием наряду с областями совместимости полимерных компонентов доменов, образованных сегментами привитых цепей, которые не взаимодействуют с основной цепью из-за стерических препятствий. Из сказанного выше следует важный вывод: в привитых сополимерах, образующих интрамолекулярные поликомплексы, совместимость основной и привитых цепей достигается только в области значений N , меньших некоторого критического значения N^* (в исследованном ряду привитых сополимеров $N^* \approx 25$).¹²⁹

Еще одно свидетельство в пользу существования интрамолекулярных поликомплексов в макромолекулах ПВС-*g*-ПАА(1–3) и перераспределения водородных связей с увеличением N получено при изучении устойчивости структуры сополимеров к термоокислительной деструкции методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА). Для одновременного определения трех формально-кинетических параметров отдельных стадий деструкции (суммарной энергии активации E , порядка реакции n на данной стадии и частотного фактора Z) была проведена компьютерная обработка кривых потери массы (кривых ТГ).^{129, 166, 178} Для всех исследованных образцов сополимеров, а также для индивидуальных ПВС и ПАА установлены три стадии термоокислительной деструкции (рис. 9). На первой стадии происходили химические превращения без участия кислорода (дегидратация цепей ПВС, имидизация ПАА и ряд других), о чем свидетельствовали эндотермические эффекты на кривых ДТА.

На второй стадии деструкции сополимеров и ПАА, а также в конце первой стадии деструкции ПВС начинались процессы окисления полимерных цепей и накопления свободных радикалов, что сразу отражалось на знаке тепловых эффектов на кривых ДТА (эндотермический эффект сменялся экзотермическим). Массовое разложение образованных на второй стадии алкильных, алкоксильных и пероксильных радикалов вместе с полным разрушением полимерных цепей происходило на заключительной третьей стадии деструкции и сопровождалось максимальными экзотермическими эффектами.^{129, 179}

Температура начала деструкции (T_d) большинства сополимеров лежала между T_d для индивидуальных ПВС и ПАА. С увеличением N в ряду сополимеров ПВС-*g*-ПАА(1–3)

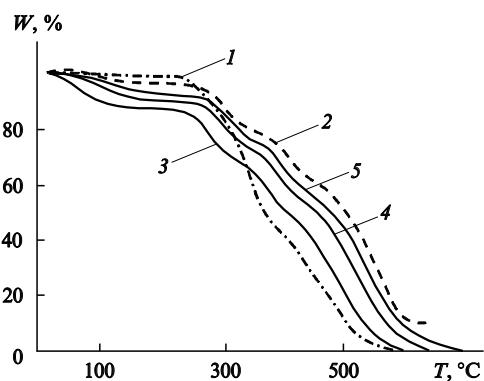


Рис. 9. Кривые ТГ для ПВС ($M_v = 4 \cdot 10^4$) (1), ПАА ($M_v = 4.4 \cdot 10^6$) (2), ПВС-*g*-ПАА(1) (3), ПВС-*g*-ПАА(2) (4), ПВС-*g*-ПАА(3) (5).

произошли следующие изменения параметров деструкции: повысилась температура начала деструкции, расширились температурные интервалы первой (с эндотермическим эффектом) и третьей (с максимальным экзотермическим эффектом) стадий деструкции, а также (на 92°C) весь температурный интервал деструкции. Описанные эффекты свидетельствуют о значительном повышении устойчивости привитых сополимеров к термоокислительной деструкции при увеличении количества прививок. Анализ возможных химических превращений и радикальных процессов на всех стадиях термоокислительной деструкции полимеров, а также результатов экспериментального изучения растворимости в воде полимерных образцов после термообработки в различных условиях показал, что в привитых сополимерах и ПАА еще до начала деструкции и на первой ее стадии образуются межцепные сшивки типа основа – прививка (межцепные сложные эфиры) и прививка – прививка (межцепные имиды). Межцепные сшивки, возникающие в макромолекулах ПВС-*g*-ПАА с низкой (рис. 10, а) и высокой (рис. 10, б) плотностью прививок, по-разному влияют на дальнейший процесс деструкции. Действительно, образование сшивок между соседними прививками во втором случае способствует более значительной фиксации всего макроklubка, делает его малодоступным для проникновения кислорода и замедляет процесс выделения газообразных продуктов деструкции основной и привитых цепей. Именно поэтому с увеличением числа прививок происходит повышение термостабильности сополимеров.^{129, 179}

Интересную информацию дал и расчет формально-кинетических параметров E , n и Z на первой стадии деструкции, на которой происходили химические превращения без участия кислорода (табл. 3). В частности, для образцов привитых сополимеров с $N \leq 25$ значения E , n и Z оказались значительно выше соответствующих значений для ПАА. Однако с увеличением N от 25 до 49 эти параметры приближались к

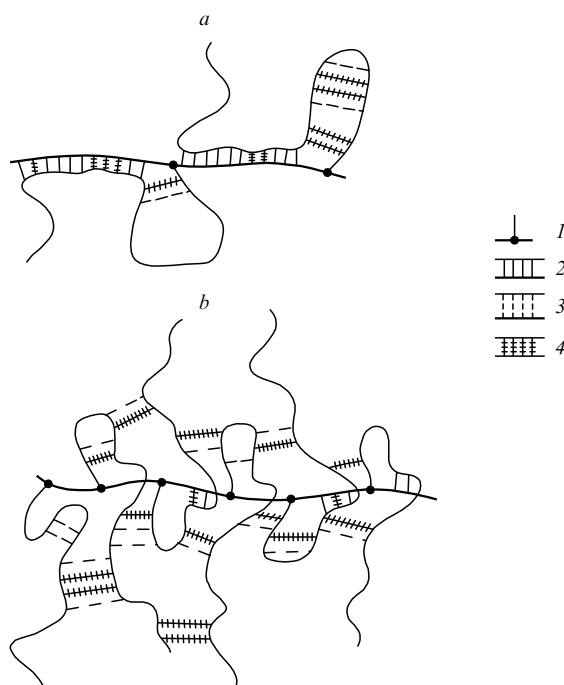


Рис. 10. Схематическое изображение межцепных сшивок в макромолекулах ПВС-*g*-ПАА с низкой (а) и высокой (б) плотностью привитых цепей.

1 — прививка, 2 — Н-связи между основной и привитыми цепями, 3 — Н-связи между звеньями ПАА, 4 — сшивки между цепями.

Таблица 3. Кинетические параметры первой стадии термоокислительной деструкции привитых сополимеров с различным числом прививок.

Образец	E , кДж·моль ⁻¹	n	Z , с ⁻¹	k , с ⁻¹ (см. ^а)
ПВС	59.2	0.83	$6.11 \cdot 10^3$	0.064
ПАА	143.9	1.15	$1.34 \cdot 10^{12}$	0.113
ПВС-г-ПАА(1)	182.2	2.36	$6.9 \cdot 10^{16}$	0.174
ПВС-г-ПАА(2)	172.2	2.31	$1.09 \cdot 10^{15}$	0.149
ПВС-г-ПАА(3)	139.1	1.63	$6.05 \cdot 10^{11}$	0.140

^а Константа скорости, рассчитанная по уравнению Аррениуса.

аналогичным значениям, характерным для ПАА. Известно, что в сложных химических процессах (когда протекает много параллельных и(или) последовательных реакций) параметры E и n являются суммарными величинами. Поэтому отмеченный факт их значительного увеличения на первой стадии деструкции образца ПВС-г-ПАА с низкой плотностью прививок (по сравнению с ПАА) свидетельствует о наличии специфической структуры в макромолекулах этих сополимеров. Именно существование интрамолекулярного поликомплекса, стабилизированного прежде всего Н-связями типа основа – прививка, усложняет химические превращения и вызывает резкое увеличение параметров E , n и Z на первой стадии деструкции привитых сополимеров.^{129, 179}

Отметим, что в литературе практически отсутствуют результаты систематических исследований термостабильности привитых сополимеров и ее связи с плотностью, молекулярной массой прививок и термодинамическим сродством между полимерными компонентами. На примере таких исследований для ПВС-г-ПАА мы попытались показать, как влияют не только молекулярная масса и плотность прививок, но и химическая комплементарность полимерных компонентов на процесс термоокислительной деструкции привитых сополимеров. Среди ограниченного числа исследований подобного рода отметим прежде всего две работы, в которых получены данные по термодеструкции (в инертной атмосфере) привитых сополимеров с химическими комплементарными компонентами, такими как КР (или АМ) и ПАА,²⁵ а также ПВС и сополимер АК с ММА.¹⁰³ При термообработке привитых сополимеров КР-г-ПАА и АМ-г-ПАА, в которых изменялась только молекулярная масса прививок, наблюдалось несколько характерных эффектов: повышение температуры начала и конца деструкции с ростом молекулярной массы ПАА и повышение термостабильности (расширение всего температурного интервала деструкции) привитых сополимеров по сравнению с термостабильностью индивидуальных КР и АМ.²⁵ О повышении термостабильности привитых сополимеров ПВС-г-П(АК-со-ММА) по сравнению с термостабильностью ПВС свидетельствуют данные ДТГА, полученные в работе¹⁰³. К сожалению, авторы рассматриваемых работ не привели аналогичные результаты для индивидуального ПАА, поэтому сравнить термостабильности привитых сополимеров и ПАА не представляется возможным. Методом ДТГА изучена устойчивость к деструкции привитых сополимеров α -целлюлоза-г-ПММА, компоненты которых, судя по данным рентгенографического метода, слабо взаимодействуют между собой.¹⁸⁰ При этом установлен другой эффект — снижение термостабильности сополимеров с повышением содержания привитого ПММА, однако чем это обусловлено, пока не ясно.

Рассмотрим изменение способности к набуханию и растворению в воде ПВС-г-ПАА в зависимости от числа прививок N . Известно, что в процессах набухания и растворения проявляются все особенности химического строения полимеров, их молекулярной, надмолекулярной, макроскопической

структуры и фазового состояния, а также термодинамическое сродство к конкретному растворителю. Результаты исследований этих свойств широко используют для характеристики структуры привитых сополимеров.^{21, 34, 63, 88, 104, 144} Особое значение такие исследования имеют для сополимеров с химически комплементарными полимерными компонентами, поскольку образование между ними кооперативной системы связей резко снижает доступность активных групп компонентов для растворителя. Авторы работ^{181, 182} изучали процессы набухания и растворения в воде пленок ПВС-г-ПАА(1–3) и (для сравнения) ПАА (толщина пленки сополимера ~ 23 мкм) по специально разработанной методике. Показательно, что образцы привитых сополимеров и ПАА характеризовались практически одинаковым содержанием гидрофильных групп ($0.0141–0.0143$ моль·г⁻¹), однако их поведение в процессах набухания и растворения в воде существенно различалось. Наименее гидрофильным среди исследованных полимеров оказался образец ПВС-г-ПАА(1) с низким числом прививок ($N = 25$), в котором было обнаружено наибольшее среди трех указанных сополимеров число Н-связей типа основа – прививка. С повышением N вследствие уменьшения количества Н-связей между основной и привитыми цепями скорости набухания и растворения пленок росли, а толщина нерастворившегося слоя полимера через 24 ч и степень его набухания уменьшались. Таким образом, с ростом N термодинамическое сродство сополимеров к воде повышалось.

Состояние ПВС-г-ПАА в водных растворах изучено^{129, 166, 183} методом упругого светорассеяния. Молекулярные и термодинамические параметры макроклабков, рассеивающих свет, определяли из диаграмм Зимма методом двойной экстраполяции. Исследовали только образцы ПВС-г-ПАА(2, 3) с $N \geq 31$, которые самопроизвольно растворялись в воде при комнатной температуре. Установлено, что макромолекулы сополимеров ПВС-г-ПАА(2) и ПВС-г-ПАА(3) ассоциированы даже в разбавленных растворах. Это обусловлено низкими значениями второго вириального коэффициента A_2 , которые хотя и растут с увеличением N (табл. 4), однако, по порядку величины остаются близкими к нулю, что характерно для θ -растворителя. Такой результат является естественным, если учесть, что ПВС-г-ПАА — это интрамолекулярный поликомплекс. С увеличением N растворимость сополимеров в воде заметно улучшается, о чем свидетельствуют увеличение A_2 , уменьшение Z и $\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$. Такое поведение привитых сополимеров в растворе согласуется с описанным выше эффектом последовательного уменьшения числа Н-связей типа основа – прививка с повышением плотности привитых цепей.

В работах^{129, 183} установлено значительное влияние плотности прививок на гидродинамические и оптические характеристики ПВС-г-ПАА(1–3) в воде. Методами вискозиметрии и светорассеяния (путем определения коэффициентов депо-

Таблица 4. Молекулярные и термодинамические характеристики привитых сополимеров с различным числом прививок.

$M_w \cdot 10^{-6}$ (см. ^а)	$M_{w\text{ПВС-г-ПАА}} \cdot 10^{-6}$	N	Z^b	$A_2 \cdot 10^{11}$, м ³ ·моль·кг ⁻²	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, нм (см. ^с)
Образец ПВС-г-ПАА(2)					
29.07	2.49	37	12	-2.04	362
Образец ПВС-г-ПАА(3)					
7.84	3.92	49	2	3.46	193

^а Средневесовая молекулярная масса рассеивающих частиц. ^б Число макромолекул в ассоциате. ^с z-Средний радиус инерции макроклабка.

ляризации рассеянного света) установлено, что с увеличением числа прививок характеристическая вязкость растворов и константа Хаггинса уменьшаются, а концентрация кроссовера и параметр оптической анизотропии макро клубков в воде увеличиваются.

Известно, что в водных растворах интермолекулярных поликомплексов вследствие сегрегации участков связывания активных групп полимеров за счет гидрофобных взаимодействий образуются компактные частицы поликомплексов с развитыми гидрофобными областями^{115, 131} или происходит фазовое разделение системы, как в случае стехиометрических полиэлектролитных комплексов.¹¹⁶ Поэтому было интересно проверить действие данного фактора стабилизации и в рассматриваемых интрамолекулярных поликомплексах. Вклад гидрофобных взаимодействий в стабилизацию структуры интрамолекулярных поликомплексов в воде определяли методом солубилизации бензола.^{129, 183} Результаты не только подтвердили наличие этого фактора стабилизации, но и показали значительное снижение его роли по мере роста N . Действительно, в ряду ПВС-г-ПАА(1–3) с увеличением N от 25 до 49 наблюдалось уменьшение объема гидрофобных областей от 794 до 98 нм³ (в расчете на одну макромолекулу), что коррелировало с улучшением в данном ряду термодинамического качества воды как растворителя.

Таким образом, с уменьшением плотности привитых цепей в сополимерах ПВС-г-ПАА в водной среде происходит сильная ассоциация (самосборка) макро клубков привитых сополимеров с образованием все более плотных и гидрофобных частиц интрамолекулярных поликомплексов. Вывод о значительном увеличении плотности ассоциатов по мере уменьшения N следует из существенно различного темпа изменения величин Z и $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ (см. табл. 4) при переходе от ПВС-г-ПАА(2) к ПВС-г-ПАА(3). Анализ литературных данных показал, что эффект уменьшения вязкости водных растворов привитых сополимеров с ростом плотности прививки характерен и для других сополимеров, включающих химически комплементарные компоненты, например для сополимера декстран-г-ПАА.^{81, 96} Однако с учетом сказанного выше этот эффект можно объяснить не известным явлением ухудшения термодинамического качества растворителя по отношению к разветвленным макромолекулам с ростом числа ветвлений,^{184, 185} а влиянием плотности прививок на комплексобразование между основной и привитыми цепями.

Результаты, полученные для ПВС-г-ПАА, позволяют также по-новому взглянуть на основополагающие принципы современных статистических теорий привитых сополимеров, которые развивались в рамках общего теоретического анализа ряда подобных систем, обозначенных как «полимерные щетки».⁶² Очевидно, что эти теории справедливы для привитых сополимеров с несовместимыми или слабо взаимодействующими полимерными компонентами.

Действительно, в соответствии с этими теориями роль основной цепи (матрицы) сводится только к пространственному фактору («сфера» для звездообразных и «цилиндр» для гребнеобразных привитых сополимеров), а возможный вклад в свободную энергию взаимодействия основной и привитых цепей не учитывается. Поэтому сделан вывод о том, что при низкой плотности прививок, а именно в отсутствие перекрывания привитых цепей, их состояние должно быть близким к состоянию изолированной цепи в том же растворителе.⁶² Как показано выше, для привитых сополимеров ПВС-г-ПАА ситуация обратная: с уменьшением числа прививок они все больше «прижимаются» к основной цепи, при этом резко ухудшается качество растворителя, развиваются процессы сегрегации гидрофобных участков связывания активных групп и ассоциации макро клубков. Фактически происходит коллапс всего макро клубка. Однако в упомянутых выше статистических теориях рассматривается явление

коллапса только привитых цепей.⁶² В этом заключается еще один недостаток, ограничивающий применение таких теорий к привитым сополимерам, образующим интрамолекулярные поликомплексы. Отметим, что явление компактизации частиц интермолекулярных поликомплексов за счет сильного взаимодействия полимерных партнеров (совместный коллапс) хорошо известно.^{47, 115–117}

Таким образом, для привитого сополимера, образующего интрамолекулярные поликомплексы, необходимо различать состояние коллапса всего макро клубка, обусловленное комплексобразованием основной и привитых цепей, и состояние коллапса основной или привитых цепей, обусловленное несовместимостью полимерных компонентов, например, в селективном растворителе. Полученные нами результаты согласуются с прогнозами исследования.⁹² Действительно, с уменьшением плотности прививки наблюдается усиление термодинамического сродства между ПВС и ПАА.

Особый интерес представляет изучение изменения состояния макромолекул ПВС-г-ПАА в растворе под действием факторов, разрушающих систему Н-связей (т.е. интрамолекулярный поликомплекс). Среди таких факторов исследованы температура^{186–188} и гидродинамическое поле сдвига.^{189, 190} При изучении влияния первого из этих факторов установлена сложная экстремальная зависимость $[\eta] = f(T)$ и антибатное изменение от температуры константы Хаггинса. Резкое падение $[\eta]$ до минимума (рис. 11, а) и соответствующий резкий всплеск константы Хаггинса (рис. 11, б) в узкой области температур 303–308 К, которая практически не зависела от N , указывают на возможность конформационного перехода в макромолекулах сополимеров. Аналогичные экстремальные зависимости $[\eta]$ от температуры наблюдались и для ряда других привитых сополимеров с химически комплементарными полимерными компонентами, например АЦ-г-ПАА в уксусной и муравьиной кислотах,⁸⁵ ДАЦ-г-ПАА (ДАЦ — диацетилцеллюлоза) в муравьиной кислоте,⁷⁰ ПВС-г-ПЭО в воде.¹⁰⁵

Наличие конформационного перехода в макромолекулах ПВС-г-ПАА(7) (для этого образца зафиксировали наибольшее падение $[\eta]$) подтверждено исследованиями его раствора методом квазиупругого рассеяния лазерного излучения.^{186–188} Измеряли корреляционную функцию рассеянного

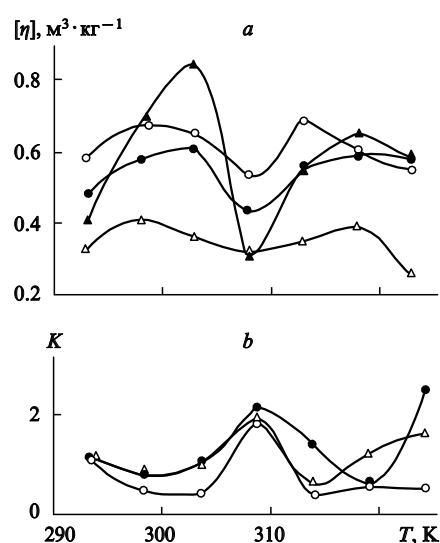


Рис. 11. Температурные зависимости характеристической вязкости (а) и константы Хаггинса (б) для ПВС-г-ПАА(7) (1), ПВС-г-ПАА(4) (2), ПВС-г-ПАА(5) (3) и ПВС-г-ПАА(6) (4) ($c = 0.4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

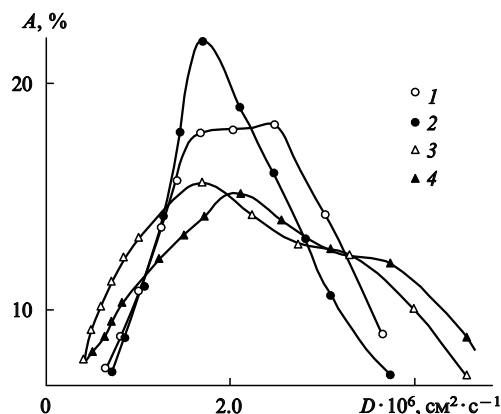


Рис. 12. Кривые распределения коэффициентов диффузии для ПВС-г-ПАА(7) при 298 (1), 303 (2), 308 (3) и 313 К (4). A — вклад в общую интенсивность рассеяния тех частиц, которые имеют конкретный коэффициент диффузии.

света в разбавленном растворе привитого сополимера при различных температурах. Используя эти данные, с помощью соответствующей регуляризационной процедуры рассчитывали распределение коэффициентов диффузии. Установлено бимодальное распределение этих коэффициентов (рис. 12). С учетом жесткой структуры макро клубков сополимера, характерного для них узкого молекулярно-массового распределения и выполнения в эксперименте критерия $qR_g > 1$ (q — вектор рассеяния, R_g — радиус инерции макро частиц) бимодальность кривых распределения была интерпретирована как сумма двух экспоненциальных вкладов в нормализованную корреляционную функцию. Вклады обусловлены поступательным и поступательно-вращательным движением рассеивающих частиц,^{129, 188}

$$g_1(t) = A_0(q)\exp(-\Gamma_0 t) + A_1(q)\exp(-\Gamma_1 t).$$

Здесь $\Gamma_0 = D_t q^2$ и $\Gamma_1 = D_r q^2 + 6 D_r$ — постоянные времени экспоненциальных составляющих корреляционной функции, а D_t и D_r — эффективные коэффициенты поступательной и вращательной диффузии. При варьировании температуры в состоянии макромолекул ПВС-г-ПАА(7) происходили следующие изменения. С повышением температуры до ~303 К макро клубки набухали за счет разрыва части Н-связей типа основа–прививка. При этом асимметрия клубков уменьшалась (снижалось значение D_r (табл. 5)), соответственно уменьшался вклад поступательно-вращательной моды в общую интенсивность рассеяния. В интервале ~303 < T < 308 К при разрыве большого числа Н-связей происходило резкое сжатие (коллапс) макро клубков и повышалась их асимметрия (увеличивалось значение D_r , см. табл. 4) вследствие плохой растворимости ПВС в воде по сравнению с ПАА. Такой переход был обозначен как интрамолекулярный поликомплекс $\rightleftharpoons$ сегрегированное состояние (рис. 13).¹⁸⁶ Дальнейшее повышение температуры сопровождалось некоторым набуханием асимметричных макро клубков. Было установлено, что от N зависит глубина конформа-

Таблица 5. Диффузионные параметры ПВС-г-ПАА(7) при различных температурах.

T , К	$D_t \cdot 10^{10}$, $M^2 \cdot c^{-1}$	$D_r \cdot 10^{-3}$, c^{-1}
298	1.8	3.5
303	1.7	2.6
308	1.7	8.2
313	2.1	7.4

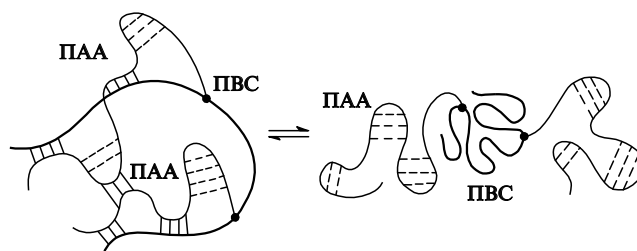


Рис. 13. Схема конформационного перехода в макромолекулах ПВС-г-ПАА при повышении температуры. Обозначения элементов схемы см. на рис. 6.

ционных изменений, которую можно оценить величиной падения характеристической вязкости. Наименьшие изменения установлены для ПВС-г-ПАА(6), имеющего по сравнению с остальными изученными в этом эксперименте образцами наибольшую плотность прививки ($N = 42$). Последний результат можно объяснить значительным растяжением основной цепи при наличии на ней большого числа прививок.⁶² В соответствии с этим возможность основной цепи сжиматься при коллапсе будет ограничена вследствие проявления объемных эффектов. Отметим, что авторы работы³⁴ для сополимера ПВС-г-ПВПД с сильно взаимодействующими полимерными компонентами не наблюдали перепада $[\eta]$, а низкое значение вязкости сохранялось в широкой области температур. Очевидно, что причина этого — устойчивость системы внутримолекулярных Н-связей при повышении температуры (в изученном интервале).

Влияние гидродинамического поля сдвига на структуру ПВС-г-ПАА в растворах изучали на реовискосиметре с коаксиальными цилиндрами. Установлено нетрадиционное поведение растворов сополимеров в гидродинамических полях.^{189, 190} Для иллюстрации сказанного в качестве примера на рис. 14 и 15 приведены зависимости эффективной вязкости растворов ПВС-г-ПАА(2) от градиента скорости сдвига и концентрационные зависимости приведенной вязкости этих растворов. Для всех сополимеров в области относительно больших концентраций ($c \approx 3-5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) наблюдалось типичное неньютоновское течение. В области более низких концентраций ($c \approx 1-3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) кривые течения имели максимум, положение которого определяли величины N и c . В разбавленном растворе ($c \approx 0.5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) значения вязкости при малых градиентах скорости сдвига j сначала были такими низкими, что лежали за пределами чувстви-

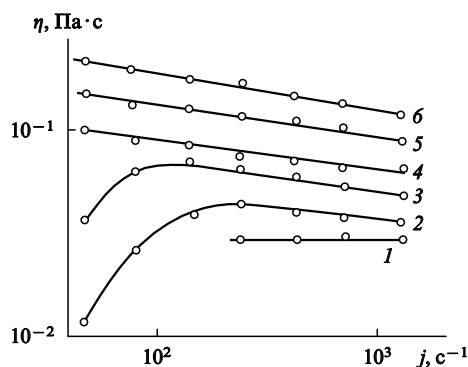


Рис. 14. Зависимость эффективной вязкости растворов ПВС-г-ПАА(2) от градиента скорости сдвига. Концентрация раствора, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$: 1 — 0.5, 2 — 1, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5; $T = 298 \text{ К}$.

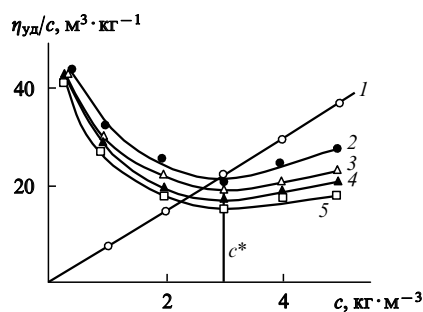


Рис. 15. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПВС-г-ПАА(2) при j , равном 49 (1), 146 (2), 437 (3), 729 (4) и 1312 (5) с^{-1} .

$\eta_{\text{уд}}$ — удельная вязкость, c и c^* — концентрация и критическая концентрация раствора соответственно.

тельности прибора. Однако при некотором критическом значении j^* происходило резкое увеличение (в десятки — сотни раз) вязкости раствора.^{189, 190} Наибольшее значение $j^* = 243 \text{ с}^{-1}$ характерно для сополимера ПВС-г-ПАА(2), в котором по данным ИК-спектроскопии существовало наибольшее число связей типа основа — прививка и прививка — прививка (см. рис. 6, б). Подчеркнем, что все кривые течения были полностью обратимы. Значительное обратимое повышение вязкости растворов при увеличении j (эффект отрицательной тиксотропии) указывало на проявление макромолекулами ПВС-г-ПАА вязкоупругих свойств за счет разрушения системы Н-связей (структуры интрамолекулярного комплекса) под действием гидродинамического поля.

По концентрационным зависимостям приведенной вязкости растворов сополимеров при различных j , рассчитанным с использованием кривых течения, найдена критическая концентрация c^* , ниже которой происходит разрушение интрамолекулярного поликомплекса.^{189, 190} Значение c^* в ряду образцов ПВС-г-ПАА(1–3) изменялось в том же направлении, что и концентрация кроссовера: оно возрастало от 2 до 4 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ с увеличением количества привитых цепей. Таким образом, в растворах ПВС-г-ПАА обнаружены два уровня обратимого разрушения структуры под действием гидродинамического поля сдвига: первый уровень — разрушение сетки зацеплений, второй, более глубокий уровень, —

разрушение интрамолекулярного поликомплекса вместе с первичными ассоциатами (рис. 16).

Интересно, что для ряда других привитых сополимеров, включающих химически комплементарные полимерные компоненты, в реологических исследованиях обнаружено только неньютоновское (псевдопластическое) течение. Такие результаты получены, в частности, для сополимеров декстран-г-ПАА,^{81, 96} КР-г-ПАА и АМ-г-ПАА,²⁵ ПВС-г-ПМАК,⁸⁷ П(АК-со-АА)-г-ПЭО,¹⁰⁶ ПАА-г-ПЭО.¹⁰⁵ Однако если учесть высокую молекулярную массу изученных образцов ($\sim 2\text{--}6 \cdot 10^6$), высокую концентрацию растворов в процессе измерений ($\sim 2\text{--}30 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) и, кроме того, установленное для ПВС-г-ПАА проявление вязкоупругих свойств только в разбавленном растворе, такой результат для указанных привитых сополимеров представляется вполне естественным.

VII. Особенности структуры и свойств интрамолекулярных поликомплексов в зависимости от длины привитых цепей

Молекулярная масса (длина) привитых цепей — важная характеристика, при варьировании которой, можно управлять структурой и свойствами привитых сополимеров. Ее роль, однако, в значительной степени еще не раскрыта. Попытки проследить влияние этого фактора на термодинамические свойства и поведение привитых сополимеров в растворах предпринимались еще в работах^{68, 70}. Сложность выявления влияния молекулярной массы прививок «в чистом виде» обусловлена необходимостью получения и исследования образцов с одной и той же плотностью прививок и их узким молекулярно-массовым распределением. В последние годы интерес к этому вопросу усилился благодаря возможности синтеза привитых сополимеров с использованием макромономеров с регулируемой длиной цепи. Работы^{148, 176}, посвященные изучению влияния молекулярной массы и плотности прививок ПЭО на блочную структуру ПМА-г-ПЭО, ПММА-г-ПЭО и ПС-г-ПЭО, обсуждались выше. Среди работ в области растворов привитых сополимеров можно отметить несколько интересных систематических исследований роли молекулярной массы, а также плотности и распределения гидрофобных углеводородных прививок (в гребнеобразных сополимерах с ПЭО²⁶ или с сополимером АК и МА^{27, 28}) в процессах их ассоциации в водной среде. С использованием методов упругого светорассеяния, флуоресцентной спектроскопии и реологии было показано, что для всех упомянутых сополимеров при повышении концентрации раствора наблюдался характерный переход от интрамолекулярной ассоциации гидрофобных ответвлений к интермолекулярной. С увеличением длины или количества близко расположенных гидрофобных «хвостов» указанный переход смещался в область все более низких концентраций и сопровождался все более резким увеличением вязкости раствора. Авторы многих других работ (см., например,³¹) варьировали молекулярную массу, а также количество прививок (ПММА) в привитых сополимерах с целью решения узкопрактических задач (в частности, проблемы повышения прочности двухкомпонентных полиуретановых покрытий). Что касается привитых сополимеров с химически комплементарными компонентами, то для них аналогичные систематические исследования роли молекулярной массы прививок практически отсутствуют.

При изучении структуры и состояния в растворе образцов ПВС-г-ПАА(8–10), которые характеризовались постоянным числом, но разной молекулярной массой цепей ПАА, нас прежде всего интересовал вопрос о том, как отражается на свойствах сополимеров эффект «отчуждения» прививок от основы при $M_{\text{ПАА}} > M^*$, установленный методом ИК-спектроскопии.

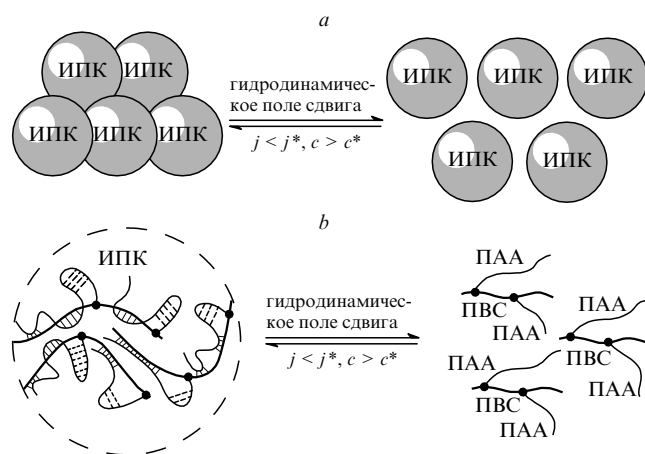


Рис. 16. Первый (а) и второй (б) уровень разрушения структуры ПВС-г-ПАА под действием гидродинамического поля сдвига.

ИПК — интрамолекулярный поликомплекс.

Звездочкой отмечены критические значения величин.

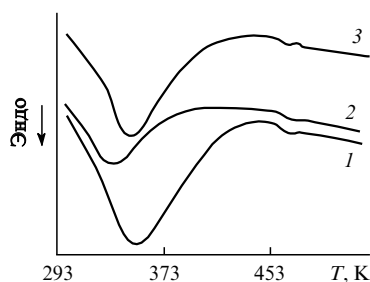


Рис. 17. ДСК-Термограммы для образцов ПВС-г-ПАА(8) (1), ПВС-г-ПАА(9) (2) и ПВС-г-ПАА(10) (3).

Существование этого явления подтвердили прежде всего структурные исследования данных сополимеров методом ДСК.¹⁹¹ Действительно, ДСК-термограммы образцов ПВС-г-ПАА(8, 9) с $M_{\text{вПАА}} \leq 4.3 \cdot 10^5$ содержали только один скачок теплоемкости (рис. 17, кривые 1, 2), т.е. в этих сополимерах наблюдалась полная совместимость полимерных компонентов. На термограмме образца ПВС-г-ПАА(10), который имел $M_{\text{вПАА}} = 5.1 \cdot 10^5$, было уже два скачка теплоемкости (кривая 3), что указывало на микрофазовое разделение в структуре этого сополимера. Одна микрофаза (~85%) отвечала областям совместимости полимерных компонентов, а другая (~15%) — доменам, образованным сегментами ПАА, которые были «отчуждены» от основной цепи.^{129, 191}

Методом ДТГА для этих сополимеров также были установлены три основные стадии термоокислительной деструкции.¹⁹¹ Значения температур начала деструкции сополимеров были близки к аналогичной температуре ПАА, но ниже температуры начала деструкции ПВС. С увеличением $M_{\text{вПАА}}$ параметры деструкции изменялись таким образом: 1) повышалась температура начала деструкции; 2) повышалась температура конца деструкции; 3) сужался температурный интервал первой стадии деструкции (с эндотермическим эффектом); 4) сужался температурный интервал третьей стадии деструкции (с максимальным экзотермическим эффектом); 5) сокращался весь температурный интервал деструкции.

Таким образом, при увеличении молекулярной массы прививок термостабильность сополимеров, с одной стороны, несколько повышалась (увеличивалось значение температуры начала деструкции), однако с другой — росла и скорость их полного разложения. Последний факт указывает на разрыхление структуры ПВС-г-ПАА с увеличением $M_{\text{вПАА}}$. Именно благодаря этому различные элементы структуры становятся более доступными для проникновения кислорода и отвода газообразных продуктов разложения, соответственно, термоокислительная деструкция ускоряется. Эти данные фактически подтверждают эффект «отчуждения» прививок от основной цепи. С помощью компьютерной обработки кривых ТГ были рассчитаны параметры E , n , Z двух первых стадий деструкции. На первой стадии, где протекали химические превращения без участия кислорода, параметры E , n , и Z с ростом $M_{\text{вПАА}}$ проходили через максимум для ПВС-г-ПАА(9) с $M_{\text{вПАА}} = 4.3 \cdot 10^5$. Этот факт полностью согласуется с наибольшим количеством Н-связей типа основа — прививка, установленным для данного привитого сополимера среди изученных образцов ПВС-г-ПАА, и свидетельствует о наиболее сложных химических превращениях на первой стадии его деструкции.

Свойства сополимеров с различными молекулярными массами прививок также изучали методом светорассеяния.¹⁶⁷ Все образцы в исследованном ряду растворялись в воде при

комнатной температуре. Согласно результатам, полученным с использованием диаграмм Зимма (табл. 6), термодинамическое качество воды по отношению к сополимерам улучшалось (увеличивалось значение A_2) при повышении $M_{\text{вПАА}}$. Вместе с тем количество макромолекул в ассоциатах и их радиус инерции достигали минимума для образца ПВС-г-ПАА(9), имевшего промежуточное значение $M_{\text{вПАА}} = 4.3 \cdot 10^5$ и находившегося в воде в молекулярно-дисперсном состоянии. Два других сополимера образовывали ассоциаты, которые отличались друг от друга плотностью упаковки сегментов. Показано, что рыхлые набухшие ассоциаты сополимера с наибольшей молекулярной массой прививок ($M_{\text{вПАА}} = 5.1 \cdot 10^5$), в отличие от компактных ассоциатов ПВС-г-ПАА(8) с $M_{\text{вПАА}} = 3.72 \cdot 10^5$, образовывались вследствие «отчуждения» прививок от основной цепи, а также улучшения качества растворителя.^{129, 167}

Путем определения коэффициента деполяризации рассеянного света при $\theta = 0$ и $c = 0$ (θ — угол рассеяния, c — концентрация раствора) установлено, что ассоциаты (или макромолекулы) всех образцов сополимеров рассмотренного ряда в воде оптически изотропны (параметр оптической анизотропии равен нулю).^{129, 167} В соответствии с результатами вискозиметрических измерений, проведенных при 298 К, увеличение $M_{\text{вПАА}}$ в ряду ПВС-г-ПАА(8–10) приводит к последовательному уменьшению константы Хаггинса, а значения $[\eta]$ проходят через небольшой минимум. Эти результаты качественно коррелируют с данными, полученными методом упругого светорассеяния.

Несколько неожиданными оказались результаты измерений солубилизации бензола в растворах сополимеров.¹⁹² Действительно, увеличение $M_{\text{вПАА}}$ вначале до $4.3 \cdot 10^5$ не приводило к существенному изменению количества связанного бензола, однако при дальнейшем росте молекулярной массы прививок до $5.1 \cdot 10^5$ величина солубилизации резко повышалась. Для объяснения такого эффекта были рассмотрены вклады в солубилизацию, обусловленные, во-первых, дисперсионным взаимодействием бензола с гидрофобными областями (вклад S_d) и, во-вторых, связыванием бензола с протонодонорными группами полимера за счет Н-связей (вклад S_H).^{129, 192} Далее были исследованы УФ-спектры бензола в воде, в растворах этилового спирта, ПАА и образца ПВС-г-ПАА(10) с максимальной длиной прививок, которые показали увеличение интенсивности характеристической полосы поглощения бензола при $\lambda = 260$ нм в растворах привитого сополимера. На основании этого был сделан вывод о том, что причиной отмеченного эффекта является резкое увеличение количества Н-связанного бензола в набухших макро клубках данного образца ПВС-г-ПАА.

Исследование температурной зависимости $[\eta]$ в растворах указанных образцов привитых сополимеров показало,¹⁹² что наиболее низкую температуру начала конформационного перехода имеет образец ПВС-г-ПАА(10), в котором прививки «отчуждены» от цепи ПВС. Наиболее глубокие конформационные изменения (резкое падение $[\eta]$ в области перехода) происходили в макромолекулах сополимера с

Таблица 6. Данные, полученные методом светорассеяния для привитых сополимеров с различной молекулярной массой прививок ($N = 9$).

Образец	$M_w \cdot 10^{-6}$	$M_w \text{ ПВС-г-ПАА} \cdot 10^{-4}$	Z	$A_2 \cdot 10^9$ (см. ³)	$\langle R^2 \rangle_z^{1/2}$, нм
ПВС-г-ПАА(8)	6.92	3.46	2	1.18	299
ПВС-г-ПАА(9)	3.81	3.81	1	1.55	253
ПВС-г-ПАА(10)	18.83	4.71	4	1.66	777

^a В м³ · кмоль⁻¹ · кг⁻².

промежуточным значением $M_{\nu \text{ ПАА}} = 4.3 \cdot 10^5$, в которых, как отмечено выше, было наибольшее число Н-связей типа осно-ва – прививка.

VIII. Функциональные возможности интрамолекулярных поликомплексов

Известна способность интермолекулярных поликомплексов сорбировать из раствора разнообразные органические вещества, ионы, коллоидные частицы, биополимеры.^{115–117, 131, 193} Такая универсальность обусловлена существованием в структуре этих поликомплексов гидрофобных участков связывания полимерных компонентов, гидрофильных полостей, образованных «петлями» из несвязанных звеньев полимеров и, кроме того, возможностью самонастройки системы, т.е. изменения гидрофильно-гидрофобного баланса в частице поликомплекса в процессе сорбции, что способствует достижению наилучших результатов.^{115, 116, 193} Однако как связывающие интермолекулярные поликомплексы имеют ряд недостатков, обусловленных существованием равновесия комплексообразования на макромолекулярном уровне. Поэтому при сильном разбавлении раствора,¹¹⁵ под действием сильных конкурентов¹¹⁶ или при изменении внешних условий, например при варьировании температуры или pH раствора, они могут разрушаться до индивидуальных компонентов.^{115–117} В этом плане более перспективны интрамолекулярные поликомплексы, в которых взаимодействующие полимерные компоненты дополнительно связаны ковалентной связью. В них отсутствует равновесие на макромолекулярном уровне, поэтому даже в условиях конкурентного связывания сорбируемого вещества только с одним из компонентов поликомплекс не распадается на индивидуальные полимеры. В настоящее время высокую связывающую способность интрамолекулярных поликомплексов используют при создании макромолекулярных терапевтических систем, обеспечивающих пролонгированное действие лекарственных препаратов.^{14, 16, 21, 88, 103}

Пленки интрамолекулярного поликомплекса ПВС-g-ПАА способны эффективно (и избирательно) сорбировать фенол из воды (рис. 18). Детальное изучение этого явления^{194, 195} позволило создать высокоэффективные сенсоры на фенол в природной воде.

Привитые сополимеры с химически комплементарными полимерными компонентами перспективны в качестве флокулянтов. Действительно, на повышенное флокулирующее действие привитых сополимеров ПАА к оксиэтилцеллюлозе

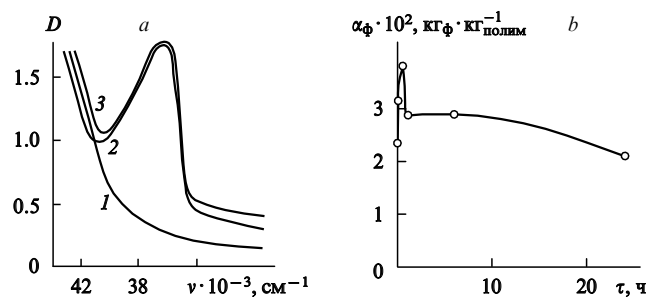


Рис. 18. УФ-Спектры (а) исходной термообработанной пленки ПВС-g-ПАА(2) (1) и пленки, выдержанной в водном растворе фенола ($c = 10 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$) в течение четырех (2) и пяти (3) минут, а также рассчитанное по этим данным изменение количества связанного фенола (α_F) при $T = 293 \text{ К}$ (b).

и амилопектину по сравнению с ПАА той же молекулярной массы указывали еще авторы работы¹⁹⁶. В дальнейшем были испытаны и запатентованы привитые сополимеры акриламида и акриловой кислоты к водорастворимым производным целлюлозы как флокулянты для очистки воды и кондиционирования осадков водоочистных сооружений.⁵

В литературе можно найти много примеров использования привитых сополимеров в качестве флокулянтов. В частности, в работах^{6, 7, 109, 110, 197, 198} исследованы привитые сополимеры ПАА к таким полисахаридам, как альгинат натрия, крахмал и его составляющие (амилоза и амилопектин). Их флокулирующая способность проверена на суспензиях каолина, сточных водах целлюлозно-бумажного производства, сливных водах, которые образуются при обработке железной руды, а также в процессах обогащения 10%-ных железорудных шламов. Установлено, что наиболее эффективным среди изученного ряда флокулянтов является сополимер ПАА, привитый к разветвленному амилопектину.^{109, 110, 197} Исследована серия образцов этого сополимера с различными молекулярной массой и количеством привитых цепей. К сожалению, авторы не привели детальных характеристик этих сополимеров, но отметили, что уменьшение плотности прививок и увеличение их длины повышает флокулирующий эффект.

На основе интрамолекулярного поликомплекса ПВС-g-ПАА также разработаны высокоэффективные неионогенные флокулянты Unicomfloc^{intra} для осветления сильномутных

Таблица 7. Эффективность осветляющего действия коагулянта сульфата алюминия и различных пар коагулянт – флокулянт (проба воды р. Десна: $T = 15^\circ \text{C}$, мутность — $4.3 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, цветность — 37 град (Cr–Co-шкала), щелочность — $3.65 \text{ мг-экв} \cdot \text{дм}^{-3}$, pH 8.2, $[\text{NH}_3] = 0.26 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$, перманганатная окисляемость — $9.1 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$).

Образец флокулянта	Доза, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ (см. ^а)		Мутность, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	Цветность, град (Cr – Co-шкала)	Окисляемость, $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$	c_{Al} , $\text{мг} \cdot \text{дм}^{-3}$ (см. ^б)
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	флокулянт				
—	—	—	2.5 ^с	31	9.1	—
—	5	—	1.3	23	9.1	0.39
—	10	—	0.8	15	8.1	0.25
—	20	—	0.5	11	7.2	0.16
Magnafloc LT-27	5	0.1	1.3	17	7.2	0.32
	10	0.1	0.8	13	5.7	0.25
	20	0.1	0.3	9	5.0	0.15
Unicomfloc ^{intra}	5	0.1	1.0	13	5.8	0.28
	10	0.1	0.5	9	5.2	0.17
	20	0.1	0	5	4.8	0.09

^аСодержание хлорной воды — $4.8 \text{ мг} \cdot \text{дм}^{-3}$. ^бСодержание остаточного алюминия. ^сПараметры исходной воды после отстаивания в течение 3 ч.

глинистых суспензий¹⁹⁹ и подготовки питьевой воды на водоочистных сооружениях.²⁰⁰ Сравнить осветляющее действие одного из образцов этих флокулянтов в процессах коагуляционно-флокуляционной очистки речной воды с осветляющим действием известного флокулянта Magnafloc LT-27 фирмы «Allied Colloids» (Англия) можно по данным, приведенным в табл. 7. Эффективность действия индивидуального коагулянта — сульфата алюминия — и изученных пар коагулянт–флокулянт оценивали по основным показателям качества воды: мутности, цветности, перманганатной окисляемости и содержанию остаточного алюминия. К преимуществам флокулянтов Unicomfloc^{intra} относится их способность к комплексной очистке воды от взвешенных веществ не только природного, но и антропогенного происхождения, таких как фенол,^{201, 202} а также радионуклиды ¹³⁷Cs (см.²⁰³).

Полуразбавленные водные растворы интрамолекулярного поликомплекса ПВС-г-ПАА проявляют значительный эффект отрицательной тиксотропии: при незначительном перемешивании они загустевают и сохраняют это состояние в течение нескольких часов. Выше было показано, что причина этого — обратимое разрушение структуры поликомплекса под действием гидродинамического поля. Эффект сильного обратимого загустевания растворов сополимеров при обработке их сдвиговым гидродинамическим полем может стать основой разработки особого типа загустителей, обеспечивающих высокую вязкость раствора только на определенное (необходимое) время.

Привитые сополимеры с химически комплементарными основной и привитыми цепями являются высокоэффективными агентами снижения сопротивления трения турбулентного потока.^{42, 44, 82, 112} Например, образцы ПВС-г-ПАА с небольшим содержанием полимерной добавки при $Re = 5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$ показали снижение сопротивления трения турбулентного потока $W \approx 60\%$ (рис. 19, а). Несколько большую эффективность снижения сопротивления трения турбулентного потока ($W \approx 65 - 68\%$ при $Re = 1.4 \cdot 10^4$) показали некоторые образцы КМЦ-г-ПАА (КМЦ — карбоксиметилцеллюлоза) и КР-г-ПАА.⁸² Активность указанных сополимеров существенно снижается с ростом плотности и уменьшением молекулярной массы привитых цепей. Важно, что растворы данных привитых сополимеров помимо высокой гидродинамической активности обладают устойчивостью к деградирующему действию турбулентного потока (см. рис. 19, б, кривая 1), что отличает их от растворов высокомолекулярного ПЭО (кривая 2) и ПАА.²⁰⁴ Отметим, что промежутки времени между соседними точками кривых на рис. 19, б соответствует времени однократного пропускания раствора полимера через капилляр реометра, а общее число точек — количеству повторяющихся циклов воздействия турбулентного потока на раствор. Это означает, что устойчивость к деградации растворов ПВС-г-ПАА (а также КМЦ-г-ПАА, КР-г-ПАА и других привитых сополимеров, обра-

зующих интрамолекулярные поликомплексы) обусловлена способностью макромолекул сополимеров быстро восстанавливать свою молекулярную и надмолекулярную структуры практически до исходного состояния в условиях периодического прекращения воздействия сильного гидродинамического поля. Свойство обратимости разрушения структуры ПВС-г-ПАА в растворе, которое проявляется также в обычных реологических экспериментах и отличает данные привитые сополимеры от ПЭО и ПАА, указывает на существование особой силы, которая возвращает систему в исходное состояние после прекращения действия гидродинамического поля. Такой силой, несомненно, является термодинамическое сродство между основной и привитыми цепями.

IX. Заключение

Таким образом, привитые сополимеры с химически комплементарными основной и привитыми цепями, такие как ПВС-г-ПАА, относятся к особому классу полимерных соединений, который можно определить как интрамолекулярные поликомплексы. Их структуру и свойства в блочном состоянии и в растворе определяет система интрамолекулярных Н-связей типа основа–прививка и прививка–прививка. Образование интрамолекулярных поликомплексов происходит, очевидно, еще в процессе радикальной привитой сополимеризации ПАА к ПВС, благодаря чему реакция синтеза ПВС-г-ПАА носит выраженный матричный характер. Показано, что при слишком высокой плотности растущих привитых цепей (порядка трех прививок на каждые 100 звеньев основной цепи) матричный эффект, который выражается в увеличении скорости привитой сополимеризации по сравнению с гомополимеризацией АА, уменьшается.

Увеличение количества и(или) молекулярных масс прививок сопровождается перераспределением Н-связей в макромолекулах ПВС-г-ПАА в сторону уменьшения числа связей типа основа–прививка и увеличения количества связей между привитыми цепями. Благодаря этому структура привитых сополимеров в блоке сохраняет свою однородность только до некоторых критических взаимозависимых значений N^* и M^* . При более высоких значениях N и(или) молекулярных масс прививок в структуре сополимеров наряду с областями совместимости полимерных компонентов появляются упорядоченные микрообласти (домены), образованные сегментами ПАА. Эти сегменты ПАА в силу стерических препятствий (при $N > N^*$) и(или) перекрытия и взаимодействия длинных прививок (при $M_{ПАА} > M^*$) на дальних расстояниях от основной цепи не могут реализовать свое термодинамическое сродство к ПВС, поэтому образуют отдельную микрофазу в структуре ПВС-г-ПАА. Очевидно, что такой тип микрофазового разделения не может рассматриваться как критерий термодинамической несовместимости полимерных компонентов, входящих в состав привитого сополимера.

Наличие термодинамического сродства между основной и привитыми цепями обуславливает появление такого свойства, как обратимость разрушения системы Н-связей и, соответственно, молекулярной и надмолекулярной структуры макромолекул ПВС-г-ПАА в растворе под действием температуры и гидродинамического поля сдвига. Это позволяет объяснить высокую устойчивость растворов ПВС-г-ПАА и других аналогичных привитых сополимеров к деградации в турбулентном потоке.

Привитые сополимеры, образующие интрамолекулярные поликомплексы, в которых химически комплементарные полимерные компоненты дополнительно сцеплены ковалентными связями, обладают повышенной связывающей способностью. Это проявляется, в частности, в высокой флокулирующей способности ПВС-г-ПАА, а также извест-

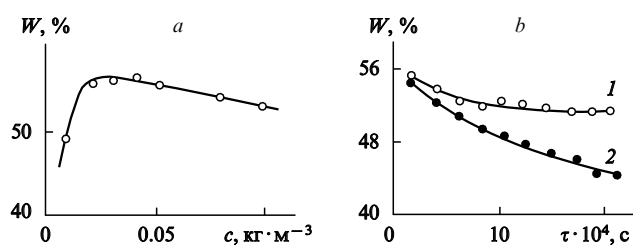


Рис. 19. Зависимость величины снижения гидродинамического сопротивления трения турбулентного потока от концентрации ПВС-г-ПАА(7) (а) и от времени воздействия гидродинамического поля на растворы ПВС-г-ПАА(7) (1) и ПЭО (2) ($M_v = 6 \cdot 10^6$ при $T = 293\text{ K}$) (б).

ных привитых сополимеров ПАА к полисахаридам при освещении разнообразных суспензий и природной воды.

Литература

1. A. Holmberg, L. Piculell, B. Wesslen. *J. Phys. Chem.*, **100**, 462 (1996)
2. A. Holmberg, P. Hansson, Z. Piculell, P. Linse. *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 10807 (1999)
3. Y. Lu, H. Xie. *Acta Polym. Sin.*, 325 (2000)
4. H. D. Bijsterbosch, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer. *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 37 (1999)
5. В. А. Молотков, В. И. Курлянкина, С. И. Кленин, Г. В. Шишкина. В кн. *Всесоюзная конференция «Коагулянты и флокулянты в очистке природных и сточных вод»*. (Тез. докл.). Киев, Одесса, 1988. С. 140
6. T. Tripathy, R. P. Bhagat, R. P. Singh. *Eur. Polym. J.*, **37**, 125 (2001)
7. R. P. Singh, T. Tripathy, G. P. Karmakar, S. K. Rath, N. C. Karmakar, S. R. Pandey, K. Kannan, S. K. Jain, N. T. Lan. *Curr. Science*, **78**, 798 (2000)
8. J. Z. Willett, M. A. Kotnis, G. S. O'Brien, G. F. Fanta, S. H. Gordon. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1121 (1998)
9. F. J. Hua, C. P. Hu. *J. Polym. Sci., Part A*, **37**, 3568 (1999)
10. D. Gersappe, D. Irvine, A. C. Balazs, Y. Lin, J. Sokolov, M. Rafailovich, S. Schwartz, D. G. Periffer. *Science*, **265**, 1072 (1994)
11. D. Li, D. Jia, P. Zhou. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 420 (2004)
12. J. Zhou, F. Yan. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 948 (2004)
13. P. Artursson, L. Brown, J. Dix, P. Goddard, K. Petrak. *J. Polym. Sci., Part A*, **28**, 2651 (1990)
14. X.-H. Peng, J.-P. Du, M.-J. Wang, Q. Lu. *Fine Chem.*, **17**, 137 (2000)
15. R. Maureen. *Chem. Eng. News*, **77**, 63 (1999)
16. D. M. Disley, J. Blyth, D. C. Cullen, H.-X. You, S. Eapent, C. R. Lowe. *Biosens. Bioelectron.*, **13**, 383 (1998)
17. I. Castellano, I. Goni, M. C. Ferrero, A. Munoz, R. Jimenez-Castellanos, M. Gurruchaga. *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **25**, 1249 (1999)
18. I. Castellano, I. Goni, M. Gurruchaga, I. Goni. *Carbohydr. Polym.*, **34**, 83 (1997)
19. C. Ming-Qing, S. Takeshi, A. Mitsuru. *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 120 (1999)
20. Пат. 5374336 США; *РЖХим.*, 7Ф127П (1996)
21. N. Kubota, T. Matsuhara, Y. Eguchi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1027 (1998)
22. T. Nonaka, T. Yoda, S. Kurihara. *J. Polym. Sci., Part A*, **36**, 3097 (1998)
23. A. Zouahri, A. Elmidaoui, B. Ameduri, Y. Hervaud, B. Boutevin. *Eur. Polym. J.*, **38**, 2247 (2002)
24. C. L. McCormick. *J. Macromol. Sci. A*, **22**, 955 (1985)
25. G. P. Karmakar, R. P. Singh. In *Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Houston, TX, 1997. P. 739
26. F. Liu, Y. Frere, J. Francois. *Polymer*, **42**, 2969 (2001)
27. G. L. Smith, C. L. McCormick. *Macromolecules*, **34**, 918 (2001)
28. G. L. Smith, C. L. McCormick. *Macromolecules*, **34**, 5579 (2001)
29. Э. И. Курятников, В. Н. Кисленко. *Журн. прикл. химии*, **73**, 1530 (2000)
30. S. Kovattikulrangsie, K. Sahakaro, C. Intarakong, P. Klinpituksa. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 833 (2004)
31. Y. Matsuno, T. Adachi, N. Numa. *Prog. Org. Coat.*, **35**, 117 (1999)
32. Md. I. H. Mondal, R. Alam, Md. Abu Sayeed. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3622 (2004)
33. N. Abidi, E. Hequet. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 145 (2004)
34. G. C. Eastmond, M. Gibas, W. F. Pacynko, J. Paprotny. *J. Membr. Sci.*, **207**, 29 (2002)
35. Н. И. Штанько, В. Я. Кабанов, П. Ю. Апель, О. Л. Орелович, А. И. Виленский, А. Л. Толстихина. Препр. ОИЯИ. Дубна, 1999, № P18-99-281
36. И. Йосито. *Хемэн*, **27**, 777 (1989); *РЖХим.*, 15C286 (1990)
37. A. Bismarck, M. Pfaffmoschke, M. Selimovic, J. Springer. *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 1110 (1998)
38. Л. П. Разумовский, Н. Ю. Мосина, Т. В. Дружинина, В. Г. Заиков, Г. С. Гальбрайт. *Журн. прикл. химии*, **64**, 2373 (1991)
39. O. H. Kwon, Y. C. Nho, K. D. Park, Y. H. Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 631 (1999)
40. M. Gurruchaga, I. Goni, M. Valero, G. M. Guzman. *Polymer*, **33**, 2860 (1992)
41. C. Wan-Lin, S. R. Kenneth. *Macromolecules*, **32**, 6298 (1999)
42. S. Ungeheuer, H.-W. Bewersdorff, R. P. Singh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2933 (1989)
43. S. R. Deshmukh, K. Sudhakar, R. P. Singh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 1091 (1991)
44. Н. П. Мельник, Т. Б. Желтоножская, Л. Н. Момот, И. А. Усков. Докл. АН УССР. Сер. Б, (11), 50 (1988)
45. G. Carrot, J. C. Valmalette, C. J. G. Plummer, S. M. Scholz, J. Dutta, H. Hofmann, J. G. Hilborn. *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 853 (1998)
46. H. El-Hamshary, S. Al-Sigeny. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 630, (2004)
47. И. М. Паписов. *Высокомол. соединения. Сер. Б*, **39**, 562 (1997)
48. А. Д. Помогайло, А. С. Розенберг, И. Е. Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
49. N. Tsubokawa, T. Umeno. *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **64**, 751 (1991)
50. Y. Shirai, N. Tsubokawa. *React. Funct. Polym.*, **32**, 153 (1997)
51. N. Tsubokawa, K. Kawatsura, T. Kanemaru, H. Fukui. *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **71**, 156 (1998)
52. Y. Shirai, K. Kawatsura, N. Tsubokawa. *Prog. Org. Coat.*, **36**, 217 (1999)
53. J. Liu, R. Pelton, A. N. Hrymak. *J. Colloid Interface Sci.*, **227**, 408 (2000)
54. Y. Shen, S. Zhy, R. Pelton. *Macromolecules*, **34**, 5812 (2001)
55. О. Б. Шибанова, Ю. Г. Медведевских, С. А. Воронов, В. С. Токарев, М. Stamm, Е. М. Антипов. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **44**, 424 (2002)
56. M. L. Rong, Q. L. Ji, M. Q. Zhang, K. Friedrich. *Eur. Polym. J.*, **38**, 1573 (2002)
57. M.-I. Baraton, F. Chancel, L. Merhari. *Nanostruct. Mater.*, **9**, 319 (1997)
58. Пат. 36528 Украины; *Промислова власність*, (6) (2003)
59. Пат. 44968 А Украины; *Промислова власність*, (3) (2002)
60. G. Mino, S. A. Kaizerman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 122 (1958)
61. *Макромолекулярные синтезы*. Вып. 2. Мир, Москва, 1969
62. Т. М. Биштейн, В. М. Амосков. *Высокомол. соединения. Сер. С*, **42**, 2286 (2000)
63. J. Ruhe, M. Ballauff, M. Biesalski, P. Dziezok, F. Grohn, D. Johannsmann, N. Houbenov, N. Hugenberg, R. Konradi, S. Minko, M. Motornov, R. R. Netz, M. Schmidt, C. Seidel, M. Stamm, T. Stephan, D. Usov, H. Zhang. *Adv. Polym. Sci.*, **165**, 79 (2004)
64. A. Hult, M. Johansson, E. Malmstrom. *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 1 (2003)
65. Z. Tuzar, P. Kratochvil. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **6**, 201 (1976)
66. K. M. Munmaya. *J. Macromol. Sci., Part C*, **22**, 471 (1982–1983)
67. D. J. McDowall, B. S. Gupta, V. T. Stannett. *Prog. Polym. Sci.*, **10**, 1 (1983)
68. Е. А. Бектуров, С. А. Ташмухамедов, Х. И. Акбаров. В кн. *Мономеры и полимеры*. Наука, Алма-Ата, 1985. С. 110
69. С. А. Ташмухамедов, Х. И. Акбаров, Р. С. Тиллаев. *Успехи химии*, **55**, 1920 (1986)
70. С. А. Ташмухамедов, Р. С. Тиллаев, Х. И. Акбаров, Г. Хамракулов. *Термодинамические свойства растворов привитых сополимеров*. ФАН, Ташкент, 1989
71. S. A. Ezzell, C. L. McCormic. In *Water Soluble Polymers. Synthesis, Solution Properties and Applications. ACS Symposium Series. No. 467*. (Eds S. Shalaby, C. L. McCormic, J. B. Butler). American Chemical Society, Washington, DC, 1991. P. 130
72. K. A. Devis, K. Matyjaszewski. *Adv. Polym. Sci.*, **159**, 1 (2002)
73. J. J. Freire. *Adv. Polym. Sci.*, **143**, 35 (1999)
74. Forster, V. Abetz, A. H. E. Muller. *Adv. Polym. Sci.*, **166**, 173 (2004)
75. J. Bohrisch, C. D. Eisenbach, W. Jaeger, H. Mori, A. H. E. Muller, M. Rehahn, C. Schaller, S. Traser, P. Wittmeyer. *Adv. Polym. Sci.*, **165**, 1 (2004)
76. A. Hill, F. Candau, J. Selb. *J. Progr. Colloid Polym. Sci.*, **84**, 61 (1991)
77. R. A. Wallace, D. G. Young. *J. Polym. Sci., Part A-1*, **4**, 1179 (1966)
78. D. Staszewska. *Makromol. Chem.*, **176**, 2481 (1975)
79. В. И. Курлянкина, С. И. Кленин, С. Я. Любина, В. А. Молотков, А. В. Троицкая, И. Я. Стрелина. *Высокомол. соединения. Сер. А*, **18**, 997 (1976)
80. R. H. Wade. *A Study of Molecular Parameters Influencing Polymer Drug Reduction*. Report NUC TP473, Naval Undersea Center, San Diego, CA, 1975

81. C.L.McCormick, L.S.Park. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 2229 (1981)
82. S.R.Deshmukh, R.P.Singh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6133 (1986)
83. Н.П.Мельник, Л.Н.Момот, И.А.Усков. *Докл. АН УССР. Сер. Б*, (6), 48 (1987)
84. С.А.Ташмухамедов, Ш.А.Азизов, А.Ш.Карабаев, Э.Т.Цагараев, Р.С.Тиллаев, Х.У.Усманов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **18**, 2171 (1976)
85. С.А.Ташмухамедов, Б.У.Сагдуллаев, П.П.Ларин, Р.С.Тиллаев, Х.У.Усманов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **16**, 1395 (1974)
86. Ф.Ф.Нургалиева, З.Г.Сагдиева, С.А.Ташмухамедов, Р.С.Тиллаев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **28**, 37 (1986)
87. А.А.Саркисян, Г.А.Габриелян, Л.С.Гальбрайт. В кн. *Водорастворимые полимеры и их применение. (Тез. докл. 3 Всесоюз. конф.)*. Иркутск, 1987. С. 44
88. N.A.Peppas, J.Klier. *J. Controlled Release*, **16**, 203 (1991)
89. T.R.Fang, L.C.Ji, J.G.Yu, L.Y.Wang, S.X.Xu. *Polym. Bull.*, **29**, 71 (1992)
90. T.Shibanuma, T.Aoki, K.Sanui, N.Ogata, A.Kikuchi, Y.Sakurai, T.Okano. *Macromolecules*, **33**, 444 (2000)
91. A.B.Scranton, J.Klier, N.A.Peppas. *J. Polym. Sci. B*, **29**, 211 (1991)
92. A.Halperin. *Europhys. Lett.*, **4**, 439 (1987)
93. D.Staszewska, M.Bohdanecy. *Eur. Polym. J.*, **17**, 245 (1981)
94. I.Kaur, S.Maheshwari, A.Gupta, B.N.Mistra. *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 835 (1995)
95. D.H.Staszewska. *Polim.-Tworz. Wielkocząsteczkowe*, **31**, 301 (1986)
96. C.L.McCormick, L.S.Park. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 45 (1985)
97. С.И.Кленин, С.Ф.Бартошевич, Л.Г.Ревельская, В.И.Курлякина. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **28**, 534 (1986)
98. С.Ф.Бартошевич, Е.Н.Быкова, В.А.Молотков, С.И.Кленин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **31**, 747 (1989)
99. С.Ф.Бартошевич, Г.В.Шишкина, В.Е.Потапенко, В.А.Молотков, С.И.Кленин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **31**, 2477 (1989)
100. B.Abd El-Hady, M.M.Ibrahim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 271 (2004)
101. J.-M.Chem, W.-F.Lee, M.-Y.Hsieh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3651 (2004)
102. H.Kubota, N.Shiobara. *React. Funct. Polym.*, **37**, 219 (1998)
103. S.Mishra, A.Panda, B.C.Singh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 677 (1999)
104. L.J.Bromberg. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 10736 (1998)
105. S.C.De Vos, M.Moller. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **73**, 223 (1993)
106. K.Ulbrich, C.Konak, Z.Tuzar, J.Kopecek. *Makromol. Chem.*, **188**, 1261 (1987)
107. J.Virtanen, C.Baron, H.Tenhu. *Macromolecules*, **33**, 336 (2000)
108. N.Chourdakis, G.Bokias, G.Staikos. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3466 (2004)
109. S.K.Rath, R.P.Singh. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1721 (1997)
110. R.P.Singh, G.P.Karmakar, S.K.Rath, N.C.Karmakar, S.R.Pandey, T.Tripathy, J.Panda, K.Kanan, S.K.Jain, N.T.Zan. *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 46 (2000)
111. Ф.Ф.Нургалиева, З.Г.Сагдиева, Р.С.Тиллаев. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 772 (1990)
112. Н.П.Мельник, Т.Б.Желтоножская, Л.Н.Момот, И.А.Усков, М.М.Матвеев. *Укр. хим. журн.*, **56**, 539 (1990)
113. Т.Б.Желтоножская, Л.Н.Подольяк, Б.В.Еременко, И.А.Усков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **29**, 2487 (1987)
114. Т.Б.Желтоножская, Н.П.Мельник, Л.М.Момот, И.О.Усков. *Укр. хим. журн.*, **59**, 658 (1993)
115. В.А.Кабанов, И.М.Паписов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **21**, 243 (1979)
116. В.А.Изумрудов, А.Б.Зезин, В.А.Кабанов. *Успехи химии*, **60**, 1570 (1991)
117. J.Xia, P.Z.Dubin. In *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology. Ch. 15*. (Ed. P.Z.Dubin). Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1994. P. 247
118. Е.П.Агеев, С.Л.Котова, Е.Е.Скорикова, А.Б.Зезин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **38**, 323 (1996)
119. Т.В.Будтова, Н.Г.Бельникевич, Н.П.Иванова, В.А.Кузнецова, Е.Ф.Панарин, Ю.Н.Панов, А.Я.Сорокин, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **33**, 1664 (1991)
120. В.Ю.Барановский, Г.С.Георгиев, В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **31**, 486 (1989)
121. О.В.Николаева, З.Ф.Зоолшоев, Т.В.Будтова, Ю.В.Бресткин, С.Я.Френкель. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **37**, 1945 (1995)
122. R.J.Hefford. *Polymer*, **25**, 979 (1984)
123. O.V.Demchenko, N.V.Kutsevol, T.B.Zheltonozhskaya, V.G.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **166**, 117 (2001)
124. T.Zheltonozhskaya, L.Momot, N.Permyakova, O.Demchenko, S.Philipchenko, V.Syromyatnikov. In *Polymers of Special Applications*. Radom (Poland), 2002. P. 250
125. O.Demchenko, T.Zheltonozhskaya, N.Permyakova, V.Syromyatnikov. In *Polymers of Special Applications*. Radom (Poland), 2002. P. 127
126. Н.М.Пермякова, Т.Б.Желтоножская, О.В.Демченко, Л.Н.Момот, С.А.Филиппенко, В.Г.Сыромятников. *Укр. хим. журн.*, **68**, 57 (2002)
127. N.Permyakova, T.Zheltonozhskaya, O.Demchenko, L.Momot, S.Filipchenko, N.Zagdanskaia, V.Syromyatnikov. *Pol. J. Chem.*, **76**, 1347 (2002)
128. Н.М.Пермякова, Т.Б.Желтоножская, О.В.Демченко, Л.Н.Момот, С.А.Филиппенко, Н.Е.Загданская, В.Г.Сыромятников. *Укр. хим. журн.*, **68**, 123 (2002)
129. Т.Б.Желтоножская. Дис. д-ра хим. наук. КНУ, Київ, 2003
130. Т.Б.Желтоножская, Н.П.Мельник, Л.Н.Момот, В.И.Павлов, Н.В.Куцевол, Б.В.Еременко. *Бионика*, **26**, 123 (1993)
131. I.M.Papisov, A.A.Litmanovich. *Macromolecular reactions*. Wiley, New York, 1995
132. В.А.Изумрудов, С.Х.Лим. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **44**, 793 (2002)
133. T.C.Chung. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 39 (2002)
134. K.C.Gupta, S.Sahoo. *J. Macromol. Sci. A*, **37**, 447 (2000)
135. I.Casinos. *Polymer*, **33**, 1304 (1992)
136. M.J.Yanjarappa, S.Sivaram. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1347 (2002)
137. J.Gao, J.Yu, W.Wang, L.Chang, R.Tian. *J. Macromol. Sci. A*, **35**, 483 (1998)
138. E.-S.A.Hegazy. *Polymer*, **33**, 96 (1992)
139. M.Ohralander, R.Palmgren, A.Wiesen, A.-C.Albertsson. *J. Polym. Sci.*, **37**, 1659 (1999)
140. O.Sanlı, S.Aytemiz, I.Unal Halil. *J. Macromol. Sci. A*, **34**, 1003 (1997)
141. S.Liu, A.Sen. *Macromolecules*, **33**, 5106 (2000)
142. H.Chang-guo, W.Xiao-long, H.Zhi-giang, Y.Sheng-kang. *J. Funct. Polym.*, **13**, 169 (2000)
143. A.Hebeish, A.Waly, F.A.Abdel-Mohdy, A.S.Aly. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1029 (1997)
144. B.Hazer. *J. Macromol. Sci.: Macromol. Rep. A*, **32**, 477 (1995)
145. S.-D.Lee, F.Sanda, T.Endo. *J. Polym. Sci.*, **37**, 1041 (1999)
146. K.Matyjaszewski, K.L.Beers, A.Kern, S.G.Gaynor. *J. Polym. Sci. A*, **36**, 823 (1998)
147. K.Ishizu, K.Tsubaki, A.Mori, S.Uchida. *Progr. Polym. Sci.*, **28**, 27 (2003)
148. H.-Q.Xie, D.Xie. *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 275 (1999)
149. Э.И.Курятников, В.Н.Кисленко, А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **40**, 1219 (1998)
150. K.E.Russell. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1007 (2002)
151. Г.П.Белов, Д.Г.Белов, Н.Г.Василенко, А.М.Музофаров, Д.К.Поляков, А.В.Ребров, Н.П.Бессонова, Е.В.Конюхова, А.Н.Озерин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **39**, 396 (1997)
152. A.R.Eckert, S.E.Webber. *Macromolecules*, **29**, 560 (1996)
153. В.Н.Кисленко, А.А.Берлин. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **33**, 546 (1991)
154. V.N.Kislenko. *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 136 (1999)
155. J.Yong Tan. *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 561 (1994)
156. Б.А.Долгопосок, Е.И.Тинякова. *Окислительно-восстановительные системы как источники свободных радикалов*. Наука, Москва, 1972
157. P.Aravindakshan, A.Bhatt, V.G.Kumar. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 397 (1997)
158. Н.Е.Загданская, Т.Б.Желтоножская, В.Г.Сыромятников. *Вопросы химии хим. технол.*, **3**, 53 (2002)
159. В.В.Анненков, Н.Л.Мазяр, В.А.Круглова. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **43**, 1308 (2001)
160. P.Smith, A.Eisenberg. *Macromolecules*, **27**, 545 (1994)
161. Т.Б.Желтоножская, В.М.Харланов, Г.С.Поп, Б.В.Еременко, И.А.Усков. *Укр. хим. журн.*, **59**, 987 (1993)

162. Q.Liu, J.R.Du Wijn, C.A.Van Blitterswijk. *Eur. Polym. J.*, **33**, 1041 (1997)
163. G.T.Zhumadilova, A.D.Gazizov, L.A.Bimendina, S.E.Kudaibergenov. *Polymer*, **42**, 2985 (2001)
164. X.Zhang, K.Takegoshi, K.Hikichi. *Polymer*, **33**, 718 (1992)
165. J.-P.Gao, Z.-C.Li, M.-Z.Huang. *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1291 (1995)
166. T.Zheltonozhskaya, O.Demchenko, N.Kutsevol, L.Momot, V.Syromyatnikov. In *Polymers of Special Applications*. Radom (Poland), 2002. P. 242
167. T.Zheltonozhskaya, O.Demchenko, I.Rakovich, J.-M.Guenet, V.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **203**, 173 (2003)
168. D.B.Alward, D.J.Kinning, E.Z.Thomas. *Macromolecules*, **19**, 215 (1986)
169. D.J.Kinning, E.L.Thomas, D.B.Alward, L.J.Fetters, D.L.Handlin. *Macromolecules*, **19**, 1288 (1986)
170. E.L.Thomas, D.B.Alward, D.J.Kinning, D.C.Martin. *Macromolecules*, **19**, 2197(1986)
171. T.Hashimoto, Y.Ijishi. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2463 (1988)
172. Н.М.Большит. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **35**, 255 (1993)
173. M.Rabeony, D.G.Peiffer, S.K.Behal, M.Disko, W.D.Dozier. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 2855 (1995)
174. В.А.Берштейн, В.М.Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленинград, 1990. С. 119
175. H.Derand, P.Sannasch, B.Wesslen. *J. Polym. Sci. A.*, **36**, 803 (1998)
176. H.-Q.Xie, J.Liu, D.Xie. *Eur. Polym. J.*, **25**, 1119 (1989)
177. L.Yan, X.Hongquan. *Petrochem. Technol.*, **21**, 295 (1992)
178. O.V.Demchenko, T.B.Zheltonozhskaya, V.V.Shilov, Yu.P.Gomza, V.G.Syromyatnikov. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Carpathian Euroregion Ecology*. Miskolc-Lillafured (Hungary), 1997. P. 190
179. Н.В.Куцевол, Т.Б.Желтоножская, О.В.Демченко, Л.Р.Куницкая, В.Г.Сыромятников. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **46**, 839 (2004)
180. P.Das, C.N.Saikia, N.N.Dass. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3471 (2004)
181. О.В.Демченко, Т.Г.Ежова, Т.Б.Желтоножская, В.В.Скрипка, В.Г.Сыромятников. В кн. *Материалы комплекса научных мероприятий стран СНГ. Ч. 2*. НПО «ВОТУМ», Одесса, 1997. С. 45
182. О.О.Романкевич, Т.Г.Ежова, О.В.Демченко, Т.Б.Желтоножская, В.Л.Будзинская, В.Г.Сыромятников. В кн. *Розвиток виробництва нових високоефективних коагулянтів і флокулянтів та технологій їх впровадження у практику очищення природних і стічних вод (Труди науково-практичної конференції)*. Киев, 1998. С. 27
183. T.B.Zheltonozhskaya, O.O.Romankevich, N.V.Kutsevol, V.G.Syromyatnikov. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Carpathian Euroregion Ecology*. Miskolc-Lillafured (Hungary), 1997. P. 149
184. J.F.Douglas, J.Rovers, K.F.Freed. *Macromolecules*, **23**, 4168 (1990)
185. C.Ioan, S.Ioan. *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A*, **32**, 1589 (1995)
186. T.B.Zheltonozhskaya, N.P.Melnik, S.G.Ostapchenko, D.A.Gavruschenko, B.V.Eremenko. *Ukr. Polym. J.*, **4**, 37 (1995)
187. T.Zheltonozhskaya, N.Kutsevol, N.Melnik, V.Syromyatnikov. In *Polymers of Special Applications*. Radom (Poland), 2002. P. 60
188. N.Kutsevol, T.Zheltonozhskaya, N.Melnik, J.-M.Guenet, V.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **203**, 201 (2003)
189. T.B.Zheltonozhskaya, O.V.Demchenko, N.V.Kutsevol, T.V.Vitovetskaya, V.G.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **166**, 255 (2001)
190. Т.Б.Желтоножська, Н.В.Куцевол, Т.В.Вітовецька, О.В.Демченко, В.Г.Сиромятников. *Укр. хім. журн.*, **68**, 121 (2002)
191. O.Demchenko, T.Zheltonozhskaya, J.-M.Guenet, S.Filipchenko, V.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **203**, 183 (2003)
192. N.Zagdanskaia, L.Momot, T.Zheltonozhskaya, J.-M.Guenet, V.Syromyatnikov. *Macromol. Symp.*, **203**, 193 (2003)
193. В.А.Кабанов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **36**, 183 (1994)
194. O.V.Demchenko, T.B.Zheltonozhskaya, V.G.Syromyatnikov, N.V.Strilchuk, V.N.Yashchuk, V.Yu.Kudrya. *Funct. Mater.*, **7**, 711 (2000)
195. V.Yu.Kudrya, V.N.Yashchuk, L.P.Paskal, T.B.Zheltonozhskaya, O.V.Demchenko. *Macromol. Symp.*, **166**, 249 (2001)
196. R.S.Burr, C.F.Fanta, W.M.Doane. *Starke*, **27**, 313 (1975)
197. S.K.Rath, R.P.Singh. *Colloids Surf., A*, **139**, 129 (1998)
198. T.Thipathy, R.P.Singh. *Eur. Polym. J.*, **36**, 1471 (2000)
199. Пат. 23743 України; *Промислова власність*, (11) (2001)
200. Пат. 29933 України; *Промислова власність*, (3) (2002)
201. O.V.Demchenko, T.B.Zheltonozhskaya, N.V.Kutsevol, V.G.Syromyatnikov, I.I.Rakovich, O.O.Romankevich. *Chem. Inz. Ekol.*, **8**, 463 (2001)
202. N.V.Kutsevol, T.B.Zheltonozhskaya, O.V.Demchenko, L.N.Momot, N.M.Permiyakova. *Chem. Inz. Ekol.*, **8**, 679 (2001)
203. S.Filipchenko, T.Zheltonozhskaya, O.Demchenko, T.Vitovetskaya, N.Kutsevol, L.Sadovnikov, O.Romankevich, V.Syromyatnikov. *Chem. Inz. Ekol.*, **9**, 1521 (2002)
204. С.И.Кленин, С.Я.Любина, И.А.Барановская, Е.Н.Быкова, Б.П.Макогон, В.А.Молотков. *Высокомолекулярные соединения. Сер. А*, **32**, 439 (1990)

GRAFT COPOLYMERS WITH CHEMICALLY COMPLEMENTARY COMPONENTS AS A SPECIAL CLASS OF HIGH-MOLECULAR-WEIGHT COMPOUNDS

T.B.Zheltonozhskaya, N.E.Zagdanskaia, O.V.Demchenko, L.N.Momot, N.M.Permiyakova, V.G.Syromyatnikov, L.R.Kunitskaya

*Department of Chemistry, Kyiv National Taras Shevchenko University
64, Ul. Vladimirskaia, 01033 Kyiv, Ukraine, Fax +038(044)239-3100*

The specific features of synthesis, structure in the block, and behaviour in solution and a number of functional properties of graft copolymers with chemically complementary polymeric components are considered. The influence of the system of intramolecular bonds between the backbone and grafted chains and between the neighbouring grafted chains on the polymer properties is analysed. It is shown that these graft polymers refer to a special class of polymers, intramolecular complexes.

Bibliography — 204 references.

Received 26th January 2004