

УДК 541.64:678.01

## Особливості релаксаційних процесів полісахариду декстран сульфату та кополімерів на його основі

Н.В. Куцевол<sup>1</sup>, Н.П. Мельник<sup>1</sup>, О.М. Алексєєв<sup>2</sup>

Київський національний університет імені Тараса Шевченка <sup>1</sup>хімічний і <sup>2</sup>фізичний факультети 60, вул. Володимирська, Київ, 01601, Україна

*Методами діелектричної релаксації та термогравіметрії досліджено особливості структури у конденсованому стані прищеплених кополімерів декстран сульфат-поліакриламід (ДС-ПАА) та їх компонентів – лінійного поліакриламід і декстран сульфату. Встановлено, що збільшення кількості ПАА ланцюгів у кополімерах ДС-ПАА приводить до зниження інтенсивності релаксаційних переходів аж до їх практичного зникнення, що свідчить про обмеження рухливості як полярних груп декстран сульфату, так і поліакриламід у кополімерах внаслідок компактизації їх структури при зростанні кількості щеплень.*

**Ключові слова:** лінійні полімери, розгалужені полімери, структура, конденсований стан.

Останнім часом значну увагу дослідників привертають полімери розгалуженої архітектури [1]. У теоретичних роботах [2–4] показано, що такі полімери є сполуками керованої внутрішньомолекулярної та надмолекулярної структури, що дає змогу створювати нові перспективні полімерні матеріали з наперед заданими властивостями. В роботах О. Борисова [5–7] розроблено теорію неіоногенних полімерів з гнучкими прищепленими ланцюгами та їх іонних похідних (при послідовному збільшенні заряду на прищеплених ланцюгах), розроблено скейлінгову теорію розгалужених поліелектролітів, передбачена їх інтрамолекулярна структура залежно від рН розчину та іонної сили тощо. Показано, що тільки для іоногенних полімерів розмір макромолекули не залежить від кількості щеплень, оскільки кулонівські взаємодії призводять до практично максимального розгортання прищеплених ланцюгів, а для неіоногенних – відстань між щепленнями визначає конформацію прищеплених ланцюгів, а отже, і розмір макромолекули в цілому.

Експериментальних робіт з підтвердження теоретичних досліджень розгалужених структур недостатньо на сьогодні, що пов'язано з труднощами синтезу модельних полімерних систем. У ряді наших робіт було вивчено поведінку у водних розчинах кополімерів на основі природних полісахаридів декстрану та декстран-сульфату з прищепленими ланцюгами поліакриламід [8–10]. Складна структурна організація макромолекул нелінійної будови повинна істотно впливати на їхні властивості у конденсованому стані, проте в літературі практично відсутні дослідження таких систем.

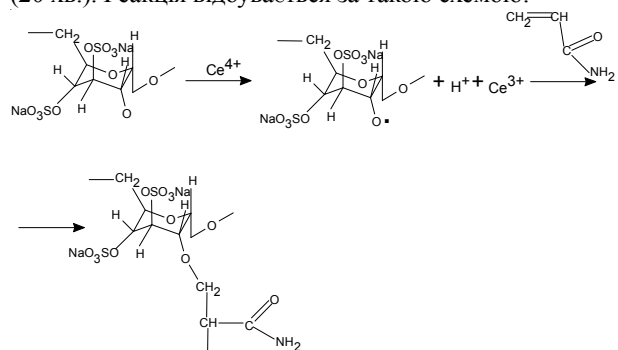
Метою нашої роботи було встановити особливості структури розгалужених кополімерів декстран сульфат

– поліакриламід (ДС-ПАА) у порівнянні з їх вихідними компонентами, а саме лінійними декстран сульфатом (ДС) і поліакриламідом (ПАА).

### Експериментальна частина

Синтез, ідентифікація та особливості внутрішньомолекулярної структури кополімерів ДС-ПАА в розчині, використаних у цій роботі, детально описані в [10]. Кополімери синтезували методом радикальної прищепленої полімеризації, прищеплення проводили на декстран сульфат (*Leuconostoc*) з молекулярною масою  $M_w = 5 \cdot 10^5$  Fluka, який містить 17 % сірки, тобто 2–3 сульфатні групи на 1 глікозидне кільце.

Для ініціювання радикальної прищепленої полімеризації була вибрана  $Ce(IV)/HNO_3$  редокс-система. При її використанні радикали виникають виключно на полісахаридному ланцюзі, і практично відсутня гомополімеризація мономеру [9, 10]. Відомо, що солі  $Ce(IV)$  утворюють комплекси зі спиртами та гліколями, диспропорціювання яких і є стадією, що визначає швидкість реакції окиснення-відновлення [10], тому мономер АА вводили в реакційну суміш через однакові проміжки часу (20 хв.). Реакція відбувається за такою схемою:



Таблиця. Молекулярні параметри ДС-ПАА та ПАА

Зразок	$M_w \cdot 10^{-6}$	$R_g$ , нм	$(R_g^2/M_w) \cdot 10^3$
ДС-ПАА 1	2,85	142	7,08
ДС-ПАА2	3,83	110	3,16
ПАА	1,40	68	-

Для встановлення впливу вихідної будови полімерів на особливості їхньої молекулярної та надмолекулярної структури в конденсованому стані проведено порівняльні дослідження прищеплених кополімерів ДС-ПАА з різною кількістю прищеплених ПАА ланцюгів, та індивідуальних ДС і ПАА з використанням методів діелектричної релаксації та термогравіметричного аналізу [11, 12]. Молекулярні параметри кополімерів ДС-ПАА1 (25 прищеплених ланцюгів), ДС-ПАА2 (50 прищеплених ланцюгів) і ПАА, визначені методом світлорозсіювання, наведені в таблиці. Відношення  $R_g^2/M_w$  є мірою компактності внутрішньомолекулярної структури розгалужених полімерів у розчині [9]. Чим вище значення  $R_g^2/M_w$ , тим менш компактна структура макромолекули нелінійної будови. Як видно, при збільшенні кількості щеплень компактність макромолекули покращується, що узгоджується з теоретичними уявленнями.

В літературі відсутні дані з дослідження СД у конденсованому стані, оскільки цей полімер здебільшого застосовується в розчині. Тому для коректного аналізу структурних і релаксаційних переходів було використано 2 зразки ДС від Fluka з різною молекулярною масою, позначені в подальшому ДС1 ( $M_w=5 \cdot 10^5$ ) і ДС2 ( $M_w=5 \cdot 10^3$ ).

Дослідження діелектричних характеристик полімерних зразків проводили в широкому інтервалі температур від  $-200$  до  $+150$  °C і за частот 1–50 кГц, використовуючи автоматичний міст змінного струму Р5083. Система регулювання температури дозволяла реалізувати режим стабілізації температури ( $\Delta T = \pm 0,5$  °C) та лінійне нагрівання зі швидкістю

1 °C/хв. Похибка діелектричних досліджень становила 1 %. Зразки полімерів для діелектричних досліджень пресували за кімнатної температури з ліофільно висушених полімерів.

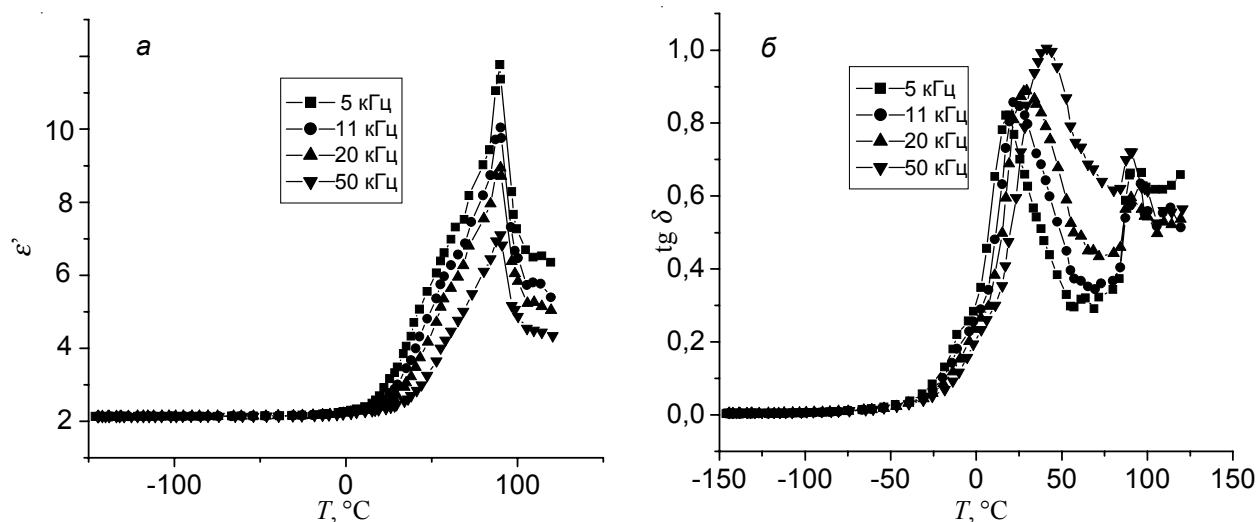
Термогравіметричним методом визначали вміст вологи у зразках. Вимірювання проводили в неізотермічному режимі на дериватографі Q-1500 «квазі» системи в інтервалі температур 20–700 °C за швидкості нагрівання 2,5 °C/хв. в атмосфері повітря. Як еталон використовували  $Al_2O_3$ . Для кожного зразка одночасно отримували криву втрати маси ТГ і криву швидкості втрати маси ДТГ, за початковою ділянкою (до початку процесів деструкції) термогравіметричної кривої втрати маси досліджуваних зразків визначали кількість адсорбованої води.

### Результати і їх обговорення

Для встановлення особливостей структури прищеплених кополімерів ДС-ПАА в конденсованому стані були проведені порівняльні дослідження діелектричних властивостей кополімерів ДС-ПАА та їхніх індивідуальних компонентів ДС і ПАА.

На рис. 1 (а, б) подані температурні залежності діелектричної проникності ( $\epsilon'$ ) та тангенса кута діелектричних втрат ( $\text{tg} \delta$ ) для ДС1 в області температур від  $-100$  до  $+120$  °C за частот 5, 11, 20 і 50 кГц. Діелектрична проникність ДС1 починає зростати в області близьких до 0 °C температур і досягає максимальних значень за температури 90 °C, а потім різко зменшується (рис. 1а). Екстремальний характер температурної залежності  $\epsilon'$  не характерний для полімерів, проте аналогічні залежності були отримані для деяких модифікованих полісахаридів [13].

Відомо [14], що в твердих полярних діелектриках, до яких належать полярні полімери, дипольний момент зумовлений поляризацією іоногенних груп за рахунок їх орієнтації, яка відбувається на фоні хаотичного теплового руху, що порушує орієнтацію. Суперпозиція цих протилежних процесів може привести до

Рис. 1. Температурна залежність  $\epsilon'$  (а) і  $\text{tg} \delta$  (б) для ДС1 за різних частот

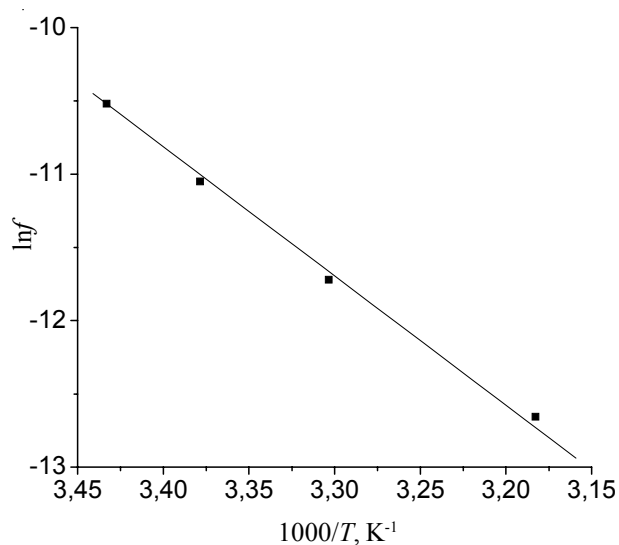


Рис. 2. Частотно-температурна залежність процесів релаксації в області першого максимуму для ДС1

появи максимуму на залежності  $\epsilon''$  від  $T$ , що і спостерігається на рис. 1а.

На температурній залежності  $\text{tg } \delta$  (рис. 1б) для ДС1 за всіх частот спостерігаються два максимуми. Перший максимум, який лежить в області 10–40 °С, відповідає релаксаційним процесам, оскільки його положення значно зміщується при зміні температури. Положення другого максимуму за температури 100 °С практично не змінюється, що вказує на його структурний характер.

Для встановлення природи релаксаційних переходів в області 10–40 °С проведено аналіз частотних залежностей  $\text{tg } \delta$ . На рис. 2 подана залежність  $\ln f$  від  $1/T$ , де  $f$  – частота, за якої спостерігається максимум діелектричних втрат. Залежність  $\ln f$  від  $1/T$  має лінійний характер (рис. 2), що дає змогу за рівнянням Арреніуса  $\tau = \text{Ve}^{U/kT}$  [15], де  $\tau$  – час релаксації ( $\tau = 1/2\pi f_{\text{max}}$ ), розрахувати уявну енергію активації ( $U$ ). Для

ДС1 вона дорівнювала 73,04 кДж/моль.

Відомо [15], що для дрібномасштабних  $\gamma$ ,  $\beta$ -процесів значення  $U$  становить 20–50 кДж/моль, а для великомасштабних  $\alpha$ ,  $\lambda$ -релаксаційних процесів  $U > 50$  кДж/моль. Проте, оскільки залежність  $\ln \tau = f(1/T)$  лінійна, і відомо [16], що процеси  $\alpha$ -релаксації для декстрану і його похідних лежать в області 200 °С, релаксаційний перехід в області 10–40 °С ми пов'язуємо з обертанням громіздких фрагментів, які складаються з ланцюга декстран сульфату разом з локальними переміщеннями диполів полярних груп. У ДС є два типи полярних бічних груп – це незначна кількість гідроксильних груп і сильно полярних сульфогруп. Було встановлено [16], що процеси  $\gamma$ ,  $\beta$ -релаксації ОН-груп декстрану лежать в області мінусових температур. Із рис. 2б видно, що в області мінусових температур ніяких релаксаційних переходів не спостерігається. Це ми пов'язуємо з незначною кількістю гідроксильних груп у макромолекулах ДС, тому процеси релаксації з високими значеннями  $U$  в області температур 10–40 °С можна віднести до руху бічних, сильно полярних сульфатних груп ДС разом з фрагментами полімерного ланцюга. Слід зазначити, що високі значення  $U$  були встановлені також для  $\gamma$ ,  $\beta$ -релаксації декстрану, целюлози [17], полістиролу та його похідних [15].

В області температур 80–100 °С для ДС спостерігаються менш інтенсивні переходи, які були встановлені також для декстранів [16]. Як і для декстранів ці переходи також можуть бути пов'язані зі структурними змінами, які відбуваються в ДС при втраті води.

Для підтвердження правильності віднесення інтенсивних максимумів діелектричних втрат в області температур 10–40 °С для ДС1 до  $\gamma$ ,  $\beta$ -релаксації, були проведені діелектричні дослідження ДС2 значно меншої молекулярної маси (рис. 3а, б).

Характер залежності  $\epsilon''$  від  $T$  для ДС2 (рис. 3а) типовий для полімерів з сильно полярними групами.

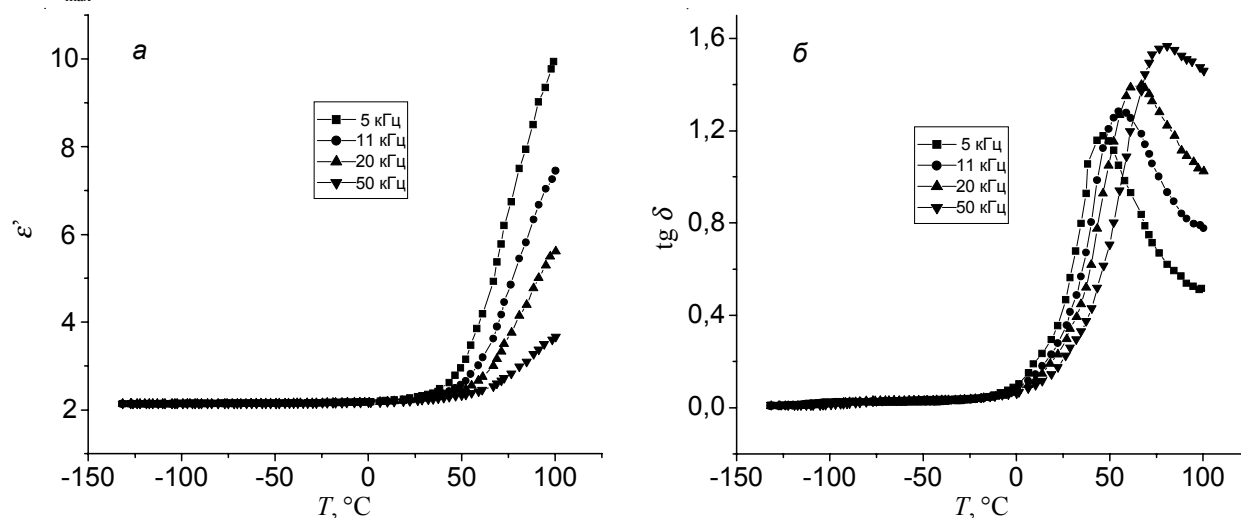


Рис. 3. Температурна залежність  $\epsilon''$  (а) і  $\text{tg } \delta$  (б) для ДС2 за різних частот

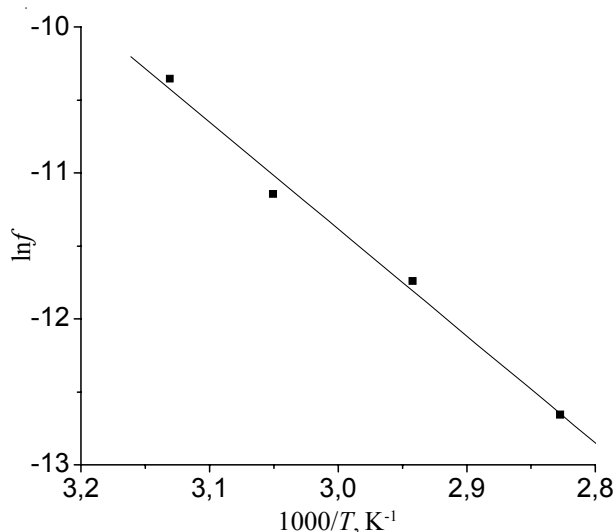


Рис. 4. Частотно-температурна залежність процесів релаксації в області першого максимуму для ДС2

Діелектрична проникність різко зростає за температури 25 °С, і максимум на цій залежності, на відміну від ДС1, не спостерігається. Появу цього максимуму для ДС1 ми пояснювали суперпозицією двох протилежних процесів: орієнтуючою дією електричного поля та дезорієнтуючою дією хаотичного теплового руху. Ми вважаємо, що значно коротший полімерний ланцюг у ДС2 зумовлює компактнішу упаковку його макромолекул у конденсованому стані в порівнянні з високомолекулярним ДС1.

На залежностях  $\text{tg } \delta$  від температури (рис. 3б) для ДС2, на відміну від ДС1, спостерігається тільки один перехід, причому він лежить в області вищих температур, а саме 40–80 °С. Цей перехід можна віднести до процесів  $\gamma$ ,  $\beta$ -релаксації, які відповідають руху полярних сульфогруп разом з фрагментами ланцюга ДС. Уявна енергія активації цього процесу, яка була

розрахована за рівнянням Больцмана-Арреніуса становила 60,59 кДж/моль (рис. 4).

Близькі значення величини енергії активації релаксаційних переходів, які відбуваються в області температур 10–80 °С для декстран сульфатів різних молекулярних мас, підтверджують правильність віднесення цього релаксаційного процесу.

При порівнянні температурних залежностей  $\text{tg } \delta$  для ДС1 і ДС2 (рис. 5) за однакової (20 кГц) частоти можна відмітити, що для ДС меншої молекулярної маси  $\gamma$ ,  $\beta$ -релаксаційний процес лежить в області вищих температур і для нього відсутній високотемпературний структурний перехід.

Зміщення максимуму релаксаційного процесу в область вищих температур для ДС2 можна пояснити можливістю більш впорядкованого розташування макроланцюгів декстран сульфату меншої молекулярної маси і збільшення міжмолекулярної взаємодії.

Отже, порівняльні дослідження структурних особливостей ДС різної молекулярної маси методом діелектричної релаксації підтвердили значний вплив молекулярної маси, оскільки зі зростанням довжини макроланцюгів їх здатність до впорядкування в конденсованому стані зменшується.

На наступному етапі були проведені дослідження діелектричних характеристик ПАА як другого компонента кополімерів ДС-ПАА. Для ПАА (рис. 6) в області температур від -80 до -40 °С спостерігаються розмиті малоінтенсивні максимуми діелектричних втрат, положення яких зміщується зі зростанням частоти електричного поля. Це вказує на релаксаційний характер цих переходів.

Методом ІЧ-спектроскопії для ПАА показано наявність кооперативної системи водневих зв'язків між слабо полярними амідними групами, причому кількість вільних неасоційованих амідних груп у ПАА незначна (5–7 %) [18], тому малоінтенсивні розмиті

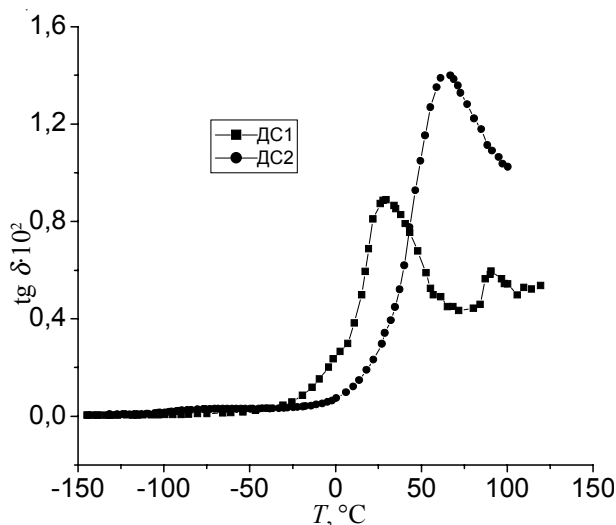


Рис. 5. Температурні залежності  $\text{tg } \delta$  для ДС1 і ДС2 за частоти 20 кГц

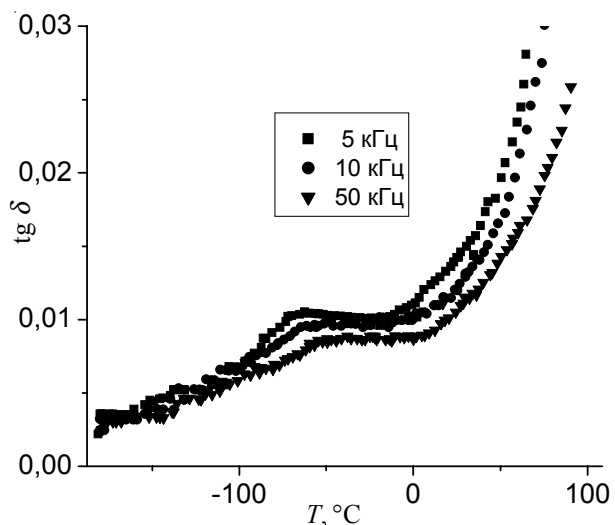
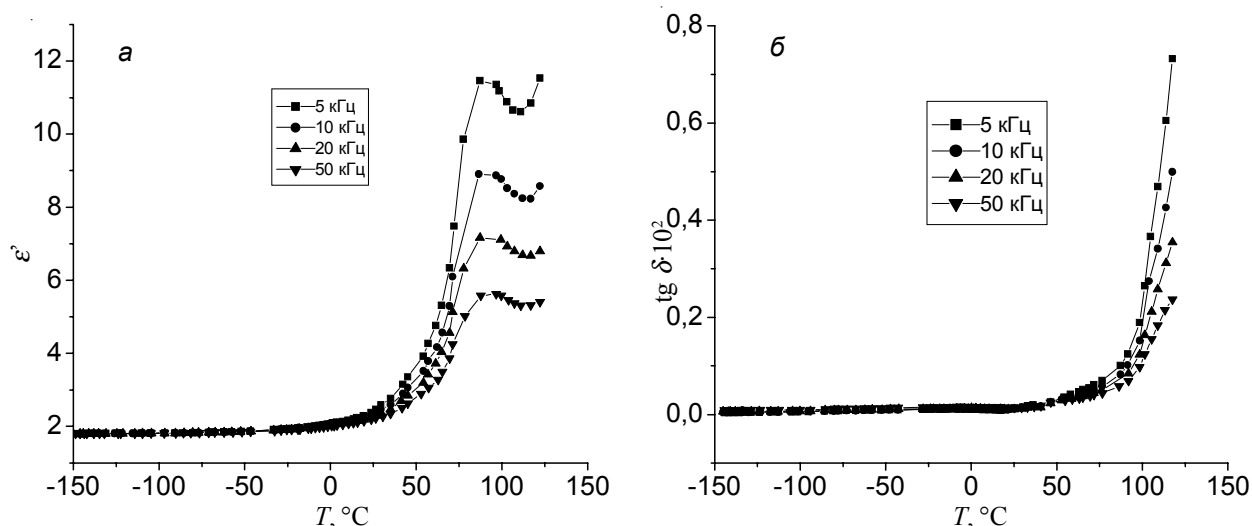
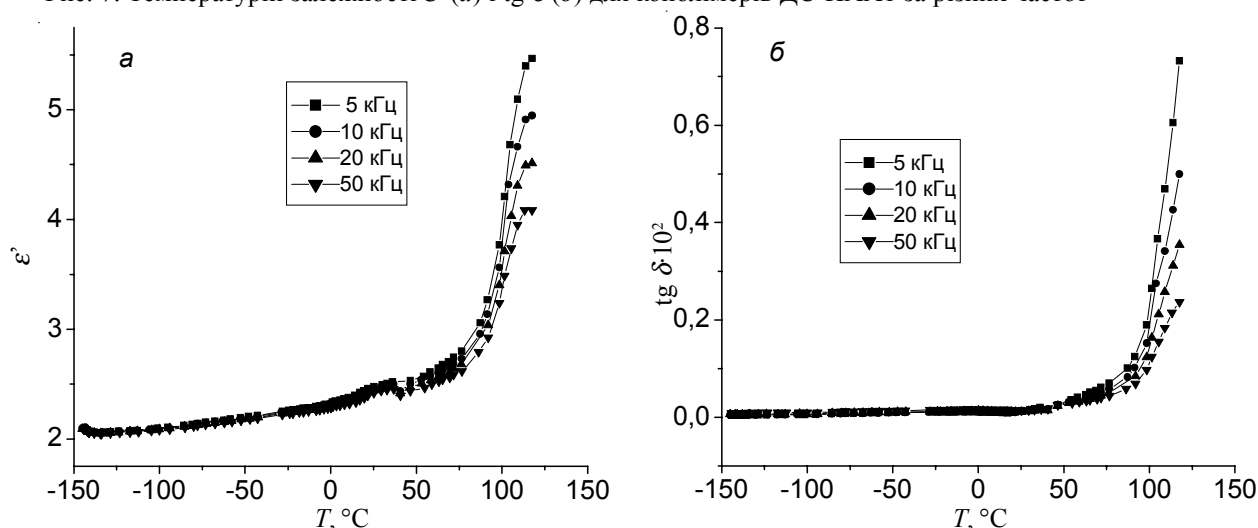


Рис. 6. Температурні залежності  $\text{tg } \delta$  для ПАА за різних частот


 Рис. 7. Температурні залежності  $\epsilon'$  (а) і  $\text{tg } \delta$  (б) для кополімерів ДС-ПАА1 за різних частот

 Рис. 8. Температурні залежності  $\epsilon'$  (а) і  $\text{tg } \delta$  (б) для кополімерів ДС1-ПАА2 за різних частот

та дуже широкі релаксаційні переходи в низькотемпературній області можна віднести до  $\gamma$ -релаксації, спричиненої рухливістю як вільних, так і асоційованих водневими зв'язками амідних груп. Аналогічні процеси спостерігались також для ряду поліамідів [19] і поліелектролітних комплексів. Ми вважаємо, що у ПАА, внаслідок утворення сітки Н-зв'язків, відбувається заторможеність руху окремих ланок його макромолекул, що накладає певні обмеження і призводить до значного розширення максимуму  $\gamma$ -релаксації та зниження його інтенсивності.

Наступні дослідження були спрямовані на встановлення особливостей структури розгалужених кополімерів Д-ПАА у конденсованому стані, отриманих прищепленням ПАА на ДС1. Зразки відрізнялися кількістю прищеплених ланцюгів.

На рис. 7а, б і 8а, б подано залежності  $\epsilon'$  та  $\text{tg } \delta$  для кополімерів ДС1-ПАА1 і ДС1-ПАА2 (молекулярні параметри подані в таблиці).

Порівняння температурних залежностей як

діелектричної проникності, так і діелектричних втрат (рис. 7 і 8) для кополімерів ДС-ПАА підтвердили відмінності їх будови. Збільшення кількості ПАА ланцюгів приводить до зниження інтенсивності релаксаційних переходів аж до їх практичного зникнення у ДС-ПАА2, що свідчить про компактизацію структури кополімерів при зростанні кількості прищеплених ПАА-ланцюгів. Ці дані корелюють з результатами досліджень внутрішньомолекулярної структури кополімерів СД-ПАА у розчині [9].

Як видно із рис. 7, для менш структурованого ДС-ПАА1 ще спостерігаються незначні дуже розмиті релаксаційні переходи в області температур 60–80 °С, які можуть бути віднесені до  $\beta$ -,  $\gamma$ -релаксації декстран-сульфатної компоненти кополімеру, а для ДС-ПАА2 (рис. 8) практично не спостерігається ніяких релаксаційних переходів, і тільки за температури, вищої 70 °С, реєструється різке зростання діелектричних втрат.

Ми вважаємо, що відсутність  $\beta$ -,  $\gamma$ -релаксаційних



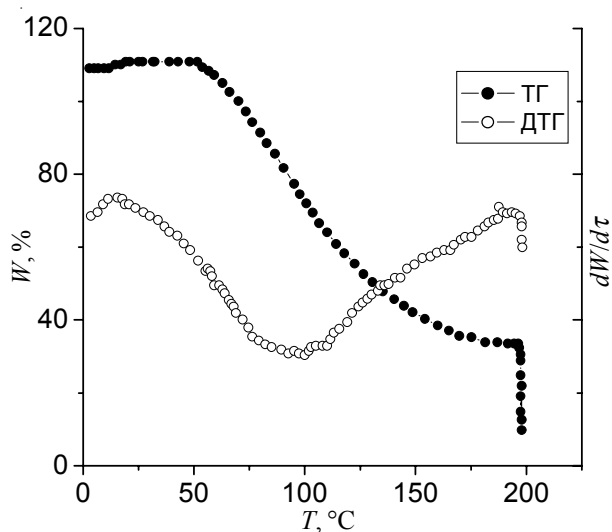


Рис. 9. Крива втрати маси (ТГ) і диференціальна крива втрати маси (ДТГ) для ДС1

процесів ДС-компоненти у кополімерах ДС-ПАА2 можна пояснити блокуванням основного полісахаридного ланцюга та його полярних груп довгими щільно розташованими ПАА ланцюгами. Тобто, за значного вмісту ПАА-компоненти релаксацийні процеси ДС не виражені і лежать за межами чутливості приладу. Разом з тим, утворення компактних структур у кополімерах приводить до зникнення навіть розмитих релаксацийних переходів, які проявлялись у індивідуального ПАА і були пов'язані з рухливістю його полярних амідних груп. За температур, вищих 70 °С, спостерігається різке зростання діелектричних втрат для обох зразків кополімерів ДС-ПАА, як і для індивідуального ПАА, що може бути зумовлено значним вмістом води в цих полімерах, тобто відбувається

## Література

1. De Gennes P.G. // *Macromolecules*. - 1980. - **13**. - С. 1069-1075.
2. Бирштейн Т.М., Амосков В.М. // *Высокомолекуляр. соединения*. - 2000. - **42**, № 12. - С. 2286-2327.
3. Бирштейн Т.М. // *Соросовский образовательный журнал*. - 1999. - **42**, № 5. - С. 42-47.
4. Klushin L.I., Birshstein T.M., Amoskov V. M. // *Macromolecules*. - 2001. - **34**. - Р. 9156-9167.
5. Borisov O.V. // *Macromolecules*. - 2001. - **34**. - Р. 8286-8293.
6. Borisov O.V., Zhulina E.B. // *Langmuir*. - 2005. - **21**. - Р. 3229-3231.
7. Borisov O.V., Zhulina E.B. // *Macromolecules*. - 2002. - **35**. - Р. 4472-4480.
8. Kutsevol N., Guenet J.-M., Melnik N., Sarazin D., Rochas C. // *Polymer*. - 2006. - **47**. - Р. 2061-2068.
9. Куцевол Н.В. // *Полімер. журн.* - 2009. - **31**, № 1. - С. 73-80.
10. Куцевол Н.В., Безуглий М.Ю., Колендо О.Ю., Мельник Н.П. // *Полімер. журн.* - 2010. - **32**, № 2. - С. 158-165.
11. *Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С.* - М: Мир, 1981.- 289 с.
12. *Вода в полимерах / Под ред. С. Роуланда*. - М.: Мир, 1984.- 244 с.
13. Butler M.F., Kameron R.E. // *Polymer*. - 2000.- **41**. - Р. 2249-2263.
14. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. *Релаксационные свойства полимеров*. - М: Химия, 1992. - 383 с.
15. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. *Физика и механика полимеров*. - М: Высшая школа, 1983. - 391с.
16. Biswal D.R., Singh R.P. // *Carbohydrate Polymers*. - 2004. - **57**. - Р. 379-387.
17. Kasaris S. et al. // *Carbohydrate Research*. - 2002. - **337**. - Р. 595-605.
18. Абрамова Л.Н., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П. и др. *Полиакриламид*. - М.: Химия, 1992. - 192 с.
19. Kutsevol N.V., Zheltonozhskaya T.B., Demchenko O.V.,

накладання електропровідності на діелектричні втрати [20].

Для підтвердження значного вмісту води у всіх зразках полімерів було проведено їх дослідження методом термогравіметрії. На рис. 9 подана крива втрати маси ( $W$  %) для ДС-1 і диференціальна крива втрати маси ( $dW/dt$ ). Як відомо [12], для гідрофільних полімерів перша сходинка на кривих втрати маси відповідає процесу випаровування води. Як видно із рис. 9, процес випаровування води починається уже за температури 50 °С, а за 100 °С спостерігається максимум цього процесу. Кількість води, яка була визначена методом термогравіметричного аналізу, становила 13,2 %. Відомо, що більшість водорозчинних полімерів у конденсованому стані завжди містять до 10 % адсорбованої води [21]. Тобто, результати термогравіметричного аналізу підтверджують правильність віднесення процесів, які відбуваються в області температур 80–100 °С, для ДС1 до структурних, а не релаксацийних, тобто вони пов'язані з процесом випаровування води.

## Висновки

Отже, дослідження особливостей структури у конденсованому стані прищеплених кополімерів ДС-ПАА у порівнянні з їхніми вихідними компонентами показало, що в прищеплених кополімерах відбувається блокування руху фрагментів ланцюга ДС прищепленими ланцюгами ПАА. Збільшення кількості щеплень приводить до зниження інтенсивності релаксацийних переходів аж до їх практичного зникнення, що свідчить про компактизацію структури розгалужених кополімерів, що обмежує рухливість його полярних груп як основного, так і прищеплених ланцюгів.

Kunitskaya L.R., Syromyatnikov V.G. // Polymer Sci. - В.И. Сажина. - Л.: Химия, 1977. – 192 с.  
2004. - 46, N 5. - P. 518-525. 21. Mauritz K.A. // Macromolecules. - 1989.- 22. -  
20. Электрические свойства полимеров / Под ред. Р. 4483-4488.

Поступила в редакцию 16 ноября 2011 г.

## Особенности релаксационных процессов полисахарида декстран сульфата и сополимеров на его основе

Н.В. Куцевол<sup>1</sup>, Н.П. Мельник<sup>1</sup>, А.Н. Алексеев<sup>2</sup>

Национальный университет имени Тараса Шевченко <sup>1</sup>химический и <sup>2</sup>физический факультеты  
60, ул. Владимирская, Киев, 01601, Украина

*Методами диэлектрической релаксации и термогравиметрии исследованы особенности структуры в конденсированном состоянии привитых сополимеров декстран сульфат-полиакриламид (ДС-ПАА) и их компонентов – линейного полиакриламида и декстран сульфатов разной молекулярной массы. Установлено, что увеличение количества ПАА цепей в сополимерах ДС-ПАА приводит к снижению интенсивности релаксационных переходов вплоть до их практического исчезновения. Это свидетельствует об ограничении подвижности как полярных групп декстран сульфата, так и полиакриламида в сополимерах вследствие компактизации их структуры при увеличении количества прививок.*

**Ключевые слова:** линейные полимеры, разветвленные полимеры, структура, конденсированное состояние.

## Dielectric relaxation processes' peculiarities of polysaccharide dextran sulphate and copolymers on its basis

N.V. Kutsevol<sup>1</sup>, N.P. Melnyk<sup>1</sup>, O.M. Alexeev<sup>2</sup>

Taras Shevchenko National University Departments of Chemistry<sup>1</sup> and Physics<sup>1</sup>  
60, Volodymyrska str., Kyiv, 01601, Ukraine.

*The structure peculiarities of copolymers dextran sulphate-polyacrylamide(DS-PAA) and their components – linear polyacrylamide and dextran sulphate of different molecular weight in condensed state – were studied using dielectric relaxation and thermogravimetry analysis methods. It was shown that an increase in number of the PAA grafts leads to a decrease of the relaxation processes' intensity and even to their disappearance. The before-mentioned consequences prove the limiting mobility of polar groups of both dextran sulphate and polyacrylamide in the copolymers caused by their structure compaction when there is an increase of the number of grants.*

**Key words:** linear polymers, branching polymers, structure, condensed state.