

УДК 541.64:543.943:539.199

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА К ПОЛИВИНИЛОВОМУ СПИРТУ НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ

© 2004 г. Н. В. Куцевол, Т. Б. Желтоножская, О. В. Демченко,
Л. Р. Куницкая, В. Г. Сыромятников

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

Поступила в редакцию 03.06.2003 г.
Принята в печать 25.12.2003 г.

Методом дифференциального термического анализа изучено влияние внутримолекулярной структуры привитых сополимеров полиакриламида к ПВС с различным количеством привитых цепей полиакриламида на их устойчивость к термоокислительной деструкции. Показано, что при увеличении количества прививок такие привитые сополимеры становятся более термостабильными. Изменение кинетических параметров первой стадии деструкции привитых сополимеров связано с перераспределением водородных связей в их исходной структуре с ростом числа прививок, что определяет природу топохимических превращений в данных соединениях. Рассмотрены особенности механизма химических процессов, происходящих при деструкции привитых сополимеров в зависимости от количества привитых цепей.

ВВЕДЕНИЕ

Привитые сополимеры являются перспективными гетерогенными полимерными материалами, которые широко используются для улучшения совместимости полимерных смесей [1], регулирования устойчивости дисперсных систем [2], а также в процессах получения наночастиц металлов [3], как загустители в технологиях добычи нефти для повышения нефтеотдачи нефтеносных пластов [4] и т.д. Известно, что структуру и свойства привитых сополимеров можно регулировать посредством направленного подбора химических партнеров, варьируя количество прививок, длину основной и привитых цепей [5]. Работ, посвященных систематическому исследованию структуры привитых сополимеров в блочном состоянии, сравнительно немного [6] и практически отсутствуют исследования, в которых бы рассматривался ряд привитых сополимеров, и изучалось влияние одного из перечисленных выше факторов на структуру таких соединений. Среди широкого круга привитых сополимеров особый интерес вызывают соединения с химически комплементарными цепями. Структура и свойства таких соединений имеют черты, присущие интерполи-

мерным комплексам [7], и их можно рассматривать как интрамолекулярные полимерные комплексы.

Цель настоящей работы – изучение влияния плотности прививок в привитых сополимерах, образованных химически комплементарными ПАА и ПВС на их устойчивость к термоокислительной деструкции. На основе полученных результатов, литературных данных, а также учитывая особенности внутримолекулярной структуры сополимеров ПВС–ПАА, предложен механизм химических превращений, происходящих в данных соединениях в процессе термоокислительной деструкции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез привитых сополимеров ПВС–ПАА с разным количеством N привитых цепей ПАА проводили методом радикальной привитой сополимеризации [8]. Инициатором служила соль Ce(IV). Величину N в ходе синтеза изменяли, варьируя соотношение концентраций инициатора и ПВС. Для синтеза использовали ПВС с $M_v = 8 \times 10^4$ (13% ацетатных групп) фирмы “Serva” (Швеция) и акриламид фирмы “Reanal” (Венгрия).

E-mail: kutsevol@ukr.net (Куцевол Наталия Владимировна).

Таблица 1. Молекулярные параметры привитых сополимеров ПВС–ПАА

Образец	$M \times 10^{-6}$ (сополимера)	$M_v \times 10^{-5}$ (ПАА)	$M_v \times 10^{-4}$ (ПВС)	N	Массовая доля ПВС в сополимере, %
1	3.08	1.21	8	25	2.40
2	2.49	0.63	8	31	4.02
3	3.92	0.78	8	49	2.49
4	4.8	11.2	8	4	1.67

ММ привитых цепей определяли методом вискозиметрии в 0.2 М растворе NaCl при 298 К [9] после избирательного окисления основной цепи привитого сополимера (ПВС) в присутствии концентрированной HNO_3 [8].

Количество боковых цепей и ММ привитых сополимеров ПВС–ПАА рассчитывали по данным элементного анализа [10], учитывая содержание влаги в образцах, которую находили методом ДТА. Молекулярную массу синтезированных образцов получали суммированием известной ММ основной цепи и экспериментально определенной ММ привитых цепей с учетом их количества.

Молекулярные характеристики серии привитых сополимеров, использованных в работе, представлены в табл. 1. Образцы 1–3 привитых сополимеров ПВС–ПАА имеют разное количество привитых цепей при соизмеримой длине. Также использовали образец 4, характеризующийся очень малой плотностью прививок ($N = 4$), но большей длиной по сравнению с образцами 1–3. Полученные значения ММ и количества привитых цепей были подтверждены методом упругого светорассеяния [11, 12] для образцов 1–3, и методом скоростной седиментации для образца 4 [13].

Для сравнения исследовали образец ПАА, синтезированный по той же методике, что и привитые сополимеры [8] с $M_v = 4.4 \times 10^6$ и степенью гидролиза акриламидных звеньев ~1%, а также образец ПВС (Япония) с $M_v = 4 \times 10^4$ и содержанием остаточных ацетатных групп ~33%.

Исследования методом ДТА проводили в неизотермическом режиме на дериватографе Q-1500 “квази” системы Паулик–Паулик–Эрдеи в интервале 20–700°C при скорости нагревания 2.5 град/мин в атмосфере воздуха. Эталоном служил Al_2O_3 . Для каждого образца одновременно измеряли кривую потери массы (ТГ), кривую скорости потери массы

(ДТГ) и изменение тепловых потоков (ДТА). Навески образцов полимеров составляли 19–20 мг.

По потере массы в области температур до начала термоокислительной деструкции определяли общее содержание влаги в образцах, а также оценивали содержание иммобилизированной ($T = 20$ –110°C) и адсорбированной воды ($T = 110$ –220°C). По кривым ТГ, ДТГ и ДТА определяли основные параметры термоокислительной деструкции привитых сополимеров и индивидуальных ПВС и ПАА. Температуры начала T_n и конца T_k отдельных стадий деструкции определяли по кривым ДТГ следующим образом [14]: через участок кривой ДТГ, предшествующий перегибу, и участок, расположенный за перегибом, проводили прямые линии, точка пересечения которых, спроектированная на ось температур, давала искомую температуру. За температуру начала термической деструкции привитого сополимера T_n принимали температуру начала первой стадии деструкции. Также определяли количество стадий деструкции, температурный интервал ΔT , потерю массы образцом, температуру максимальной скорости потери массы T_{\max} и характер тепловых эффектов (эндо- или экзо-) отдельных стадий деструкции. Кинетические параметры первой и второй стадий деструкции – энергию активации E , порядок реакции n , константу скорости реакции k и частотный фактор Z рассчитывали по кривым ТГ и ДТГ с помощью компьютерной программы, основанной на методе наименьших квадратов [15] с использованием модифицированного кинетического уравнения Аррениуса в матричной форме [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем обсуждать экспериментальные результаты, полученные методом ДТА, охарактеризуем структурные особенности привитых сополимеров. Привитые сополимеры ПВС–ПАА –

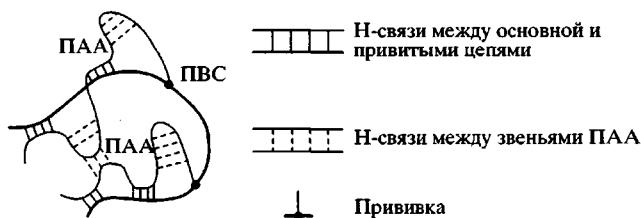


Рис. 1. Строение интрамолекулярного полимерного комплекса.

это интрамолекулярные полимерные комплексы, образованные водородными связями между основной и привитыми цепями и стабилизированные H-связями между звеньями ПАА (*цис-транс*-мультимеры амидных групп) [12] (рис. 1). Методом ИК-спектроскопии показано [12], что с увеличением N в привитых сополимерах происходит перераспределение интрамолекулярных водородных связей: количество H-связей между основой и прививками уменьшается, а между привитыми цепями увеличивается, т.е. изменяется структура интрамолекулярных полимерных комплексов. Изменения, происходящие в структуре привитых сополимеров ПВС-ПАА с ростом N подтверждены методом ДСК [17]. При увеличении количества привитых цепей выше критического ($N > 25$), в привитом сополимере появляются области несовместимости, образованные только звеньями ПАА и характеризующиеся соответствующей температурой стеклования T_c .

На рис. 2 представлены кривые ТГ для образцов 1–3 и для индивидуальных ПВС и ПАА, на рис. 3 – кривые ДТГ и ДТА для индивидуальных полимеров и, как пример, для одного из привитых сополимеров. Для образца 4 кривые ТГ, ДТГ и ДТА приведены на рис. 4.

Как известно, для гидрофильных полимеров первая ступенька потери массы на ТГ-кривых (до начала деструкции) отвечает процессу испарения воды [18]. Для сополимера ПВС-ПАА с увеличением N уменьшается общее содержание воды, увеличивается количество адсорбированной воды и уменьшается количество иммобилизованной воды (табл. 2). Это указывает на то, что повышение в привитых сополимерах количества привитых ПАА-цепей сопровождается возрастанием плотности упаковки полимерных сегментов.

Для привитых сополимеров, а также ПАА и ПВС за первой ступенькой испарения воды (рис. 2)

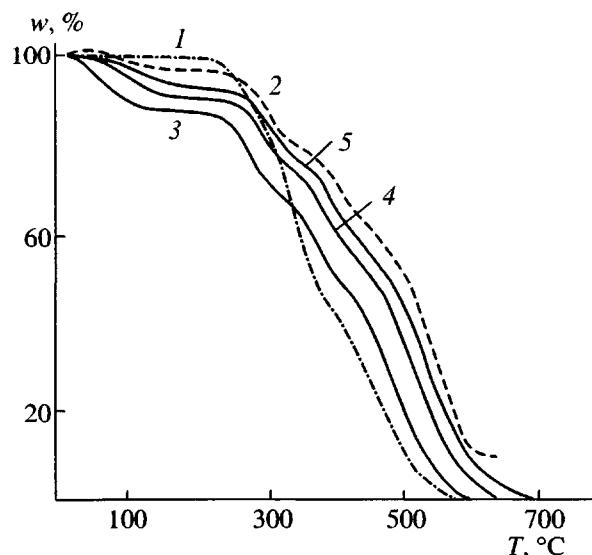


Рис. 2. ТГ-кривые потери массы ПВС (1), ПАА (2), а также образцов 1 (3), 2 (4) и 3 (5).

следует процесс термоокислительной деструкции. Во всех случаях он проходит в три стадии.

Для объяснения результатов, полученных для привитых сополимеров, рассмотрим вначале особенности термоокислительной деструкции индивидуальных ПАА и ПВС, деструкция которых в инертной атмосфере хорошо изучена [19–21]. Так, при исследовании термодеструкции ПАА в инертной атмосфере с проведением анализа выделяющихся газообразных продуктов показано, что она проходит в две стадии с эндотермическими эффектами [19, 20]. Реакции циклизации – основные химические процессы первой стадии ($T = 220\text{--}335^\circ\text{C}$) [19]. Реакции дегидратации, образование нитрилов, аминов и двойных связей идут в незначительной степени [19]. Предложенное обсуждение результатов [19, 20] нельзя считать пол-

Таблица 2. Термогравиметрические данные содержания влаги в образцах

Образец	Общее содержание влаги, %	Иммобилизованная вода, %	Адсорбированная вода, %
1	12.5	10.1	2.4
2	9.5	6.5	3
3	7.2	3.6	3.6
4	6.75	5.25	1.5

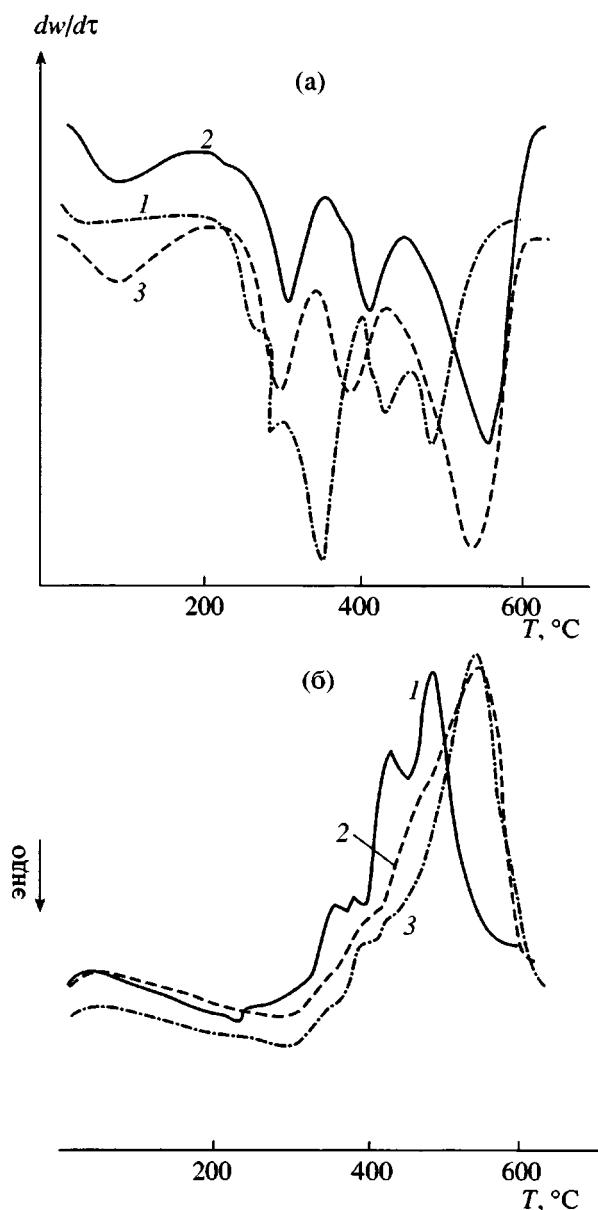
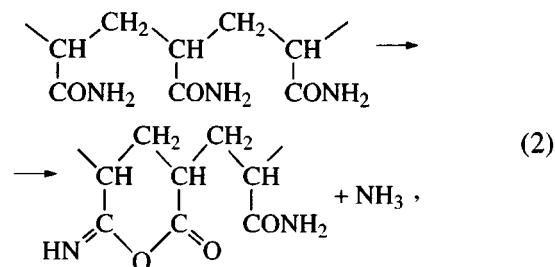
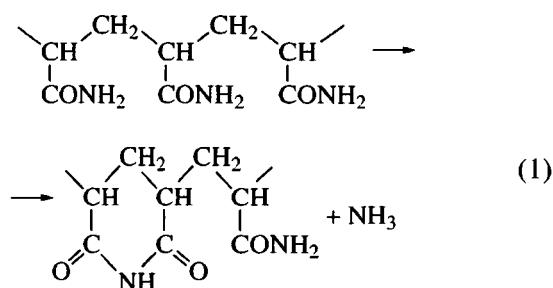
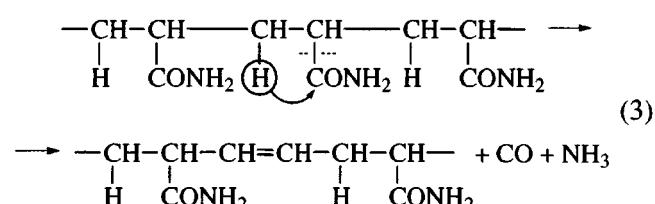


Рис. 3. ДТГ- (а) и ДТА-кривые (б) для ПВС (1), ПАА (2) и образца 2 (3).

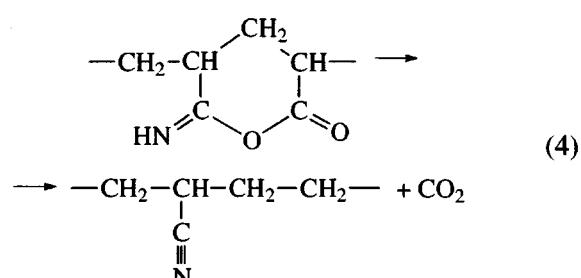
ным. Если на первой стадии основными являются реакции



то непонятно, почему на масс-спектрограммах газообразных продуктов разложения ПАА количество выделяющегося NH_3 лишь незначительно превышает CO , и в результате каких процессов последний вообще возникает. Мы предполагаем возможность протекания на первой стадии также реакции



Следует обратить внимание на то, что, по мнению авторов [19], на второй стадии пиролиза ПАА ($T = 335\text{--}400^\circ\text{C}$), выделяется исключительно CO_2 , что указывает на разрушение основной полимерной цепи. Однако в спектре ЯМР ^{13}C фиксируется появление нитрильных групп. Этот факт свидетельствует о возможности следующего превращения:



Наконец, в цитируемой работе не обсуждается причина появления в результате пиролиза ПАА достаточно большого по массе остатка (~25%), что указывает на образование сшитого продукта.

Термодеструкция ПВС в инертной атмосфере также проходит в две стадии, сопровождающиеся эндотермическими тепловыми эффектами. На первой стадии, которая начинается при $\sim 200^\circ\text{C}$, происходит дегидратация полимерных цепей с об-

разованием макромолекул с полиеновой структурой, на второй стадии – разложение полиеновых цепей до углерода и углеводородов [21].

Присутствие кислорода вносит характерные особенности в процесс термической деструкции полимеров: увеличивается общее количество стадий деструкции, изменяется характер тепловых эффектов [22, 23]. Как считают авторы работы [24], кислород мало влияет на температуру начала и конца термоокислительной деструкции, которая зависит только от химической структуры полимеров. Заметное влияние кислорода начинается тогда, когда при высокой температуре становится возможным его присоединение к слабым связям C–H полимера с образованием нестабильных гидропероксидных групп или когда вследствие разложения слабых связей C–C, возникают алкильные радикалы. Присоединение кислорода к связям C–H и алкильным радикалам идет с выделением тепла (для последней реакции тепловой эффект составляет 120 кДж/моль [22]). Поэтому данный процесс сразу фиксируется по появлению экзотермических эффектов на ДТА-кривых. Четко установлено, что окисление полимеров развивается по механизму цепных реакций [22, 23]. На основании сказанного выше можно четко разграничить процессы, происходящие с разными тепловыми эффектами. На стадиях, сопровождающихся эндотермическими эффектами, проходят химические преобразования без участия кислорода, а на стадиях с экзотермическим эффектом, превалируют реакции окисления полимеров.

Рассмотрим теперь процессы, происходящие при термоокислительной деструкции исследуемых в работе ПВС, ПАА и привитых сополимеров ПВС–ПАА разного строения. Первая стадия термоокислительной деструкции ПВС (рис. 3а, кривая 1), протекающая с наибольшей потерей массы образа, имеет сложный характер в результате одновременного прохождения нескольких химических процессов и из-за наличия в этом образце большого количества остаточных ацетатных групп. Наряду с процессами дегидратации, начинается окисление полимерных цепей, о чем свидетельствует экзотермический эффект. Развитие процессов окисления происходит на второй стадии деструкции ПВС, где наблюдается незначительная потеря массы полимера и экзотермический эффект. Третья стадия деструкции ПВС,

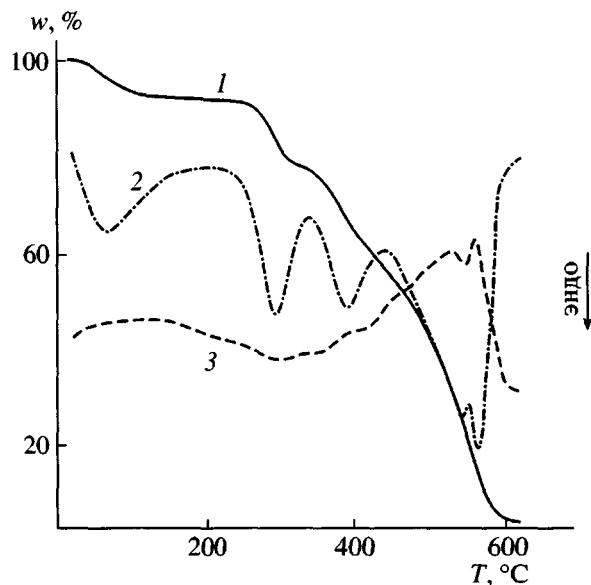


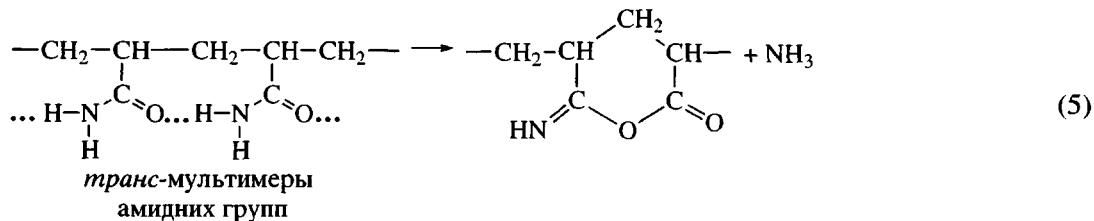
Рис. 4. Кривые ТГ (1), ДТГ (2) и ДТА (3) для образца 4.

сопровождающаяся наибольшим экзотермическим эффектом (рис. 3б, кривая 1), отвечает, очевидно, процессам массового распада алкильных, пероксильных, алкоксильных радикалов, а также пероксидных групп [22].

Для первой стадии термоокислительной деструкции ПАА, сопровождающейся эндотермическим эффектом, характерна относительно невысокая потеря массы. Химические преобразования в структуре ПАА, происходящие на первой стадии деструкции, уже обсуждались выше (реакции (1)–(4)). Однако следует обратить внимание на важный момент, который в работах [19, 20] не учитывался. По данным ИК-спектроскопии, образец ПАА содержит большое количество водородных связей двух типов: *транс*-мультимеры и *цист-транс*-мультимеры амидных групп [12]. Эти связи имеют кооперативный характер, поэтому значительная их часть сохраняется до высоких температур (150–170°C) [25]. Известно, что образование водородных связей между определенными химическими группами приводит к значительным изменениям в расстояниях между атомами этих групп [25], т.е. усиливает напряженность ковалентных связей в таких группах. В результате энергия, необходимая для термического разрыва ковалентных связей, должна понижаться по сравнению с энергией разрыва аналогичных связей в ненапряженном состоянии. Поэтому в дополне-

ние к рассмотренным выше процессам, происходящим в ПАА под действием температуры, следу-

ет добавить возможность протекания таких химических превращений:



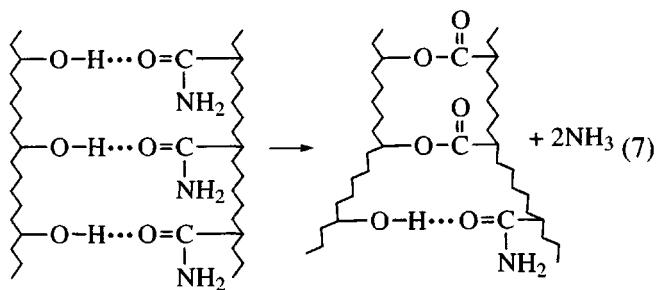
Действительно, ранее было установлено [26], что при 170–190°C, т. е. ниже T_c , в образце ПАА могут образовываться отдельные межцепные сшивки, понижающие его растворимость в воде. Сшиванием цепей ПАА можно объяснить наличие сухого остатка, образующегося в результате термоокислительной деструкции, который обнаружен нами и был получен авторами работы [19]. На второй стадии деструкции ПАА, сопровождающейся относительно небольшим экзотермическим эффектом и более высокой потерей массы, чем на первой стадии, развиваются процессы окисления. При этом накопление алкильных, пероксильных и алcoxильных радикалов идет на фоне дальнейших химических преобразований в циклических структурах амидных групп [19, 20]. На третьей стадии деструкции ПАА, где наблюдается наибольший экзотермический эффект и наибольшая потеря массы, начинается массовый распад гидропероксидных групп и всех типов свободных радикалов [22].

Температура начала термоокислительной деструкции большинства образцов ПВС–ПАА лежит между T_d ПВС и ПАА, однако для образца 1 она оказывается меньшей даже по отношению к наименее термостабильному ПВС. В ряду образцов 1–3 при увеличении N наблюдаются следующие изменения параметров деструкции: повышение значения T_d ; увеличение температурного интервала

первой стадии деструкции, сопровождающейся эндотермическим эффектом; расширение температурного интервала третьей стадии деструкции, для которой характерен наиболее интенсивный экзотермический эффект; существенное (на 92°C) увеличение всего температурного интервала деструкции. Рост T_d , а также расширение всего интервала деструкции однозначно указывает на повышение устойчивости структуры привитого сополимера к термоокислительной деструкции при увеличении N . Образец 3 с максимальным количеством прививок оказывается более термостабильным не только по отношению к другим образцам ПС, но и по отношению к высокомолекулярному ПАА.

Следует отметить, что по установленным закономерностям изменения параметров деструкции в зависимости от N ряд привитых сополимеров 1–3 может быть дополнен образцом 4, который имеет наименьшее количество привитых цепей, но наибольшую их длину (табл. 1). Для этого образца значение ΔT первой стадии деструкции практически такое же, как и для образца 1, однако, величина ΔT третьей стадии и общий температурный интервал деструкции оказываются значительно меньшими, чем для образца 1, а также ПАА. Таким образом, количество привитых цепей является основным фактором, определяющим термические свойства привитых сополимеров.

Поскольку макромолекулы привитого сополимера ПВС–ПАА – это интрамолекулярные полимерные комплексы, в которых привитые цепи связаны с основной цепью кооперативной системой водородных связей, в них возможно появление напряженных ковалентных связей. Вследствие этого под влиянием температуры в структуре привитых сополимеров ПВС–ПАА могут происходить не только характерные для ПАА топохимические преобразования (реакции (5), (6)), но и следующий химический процесс:



Возникновение при повышенной температуре системы межцепенных сшивок вместо кооперативной системы инtermолекулярных полимерных комплексов [27]. Возможность появления отдельных межцепенных сшивок в структуре привитых сополимеров ПВС–ПАА в результате термообработки при температуре ниже не только T_d , но и T_c была показана ранее [26]. Две одинаковые пленки образца 2 выдерживали при разных температурах: одну при 170°C, а другую – при 190°C на протяжении 30 мин. Было установлено, что пленка, термообработанная при 170°C, ухудшала свою растворимость в 3.7 раза, а пленка, которая прогревалась при 190°C, практически полностью теряла растворимость в воде.

Понятно, что относительное количество тех или иных межцепенных сшивок, образующихся до начала процесса деструкции (реакции (5)–(7)), зависит от N (рис. 1), что в конечном счете влияет на кинетические параметры деструкции привитых сополимеров. Следует отметить, что кинетические параметры сложных химических преобразований являются формально-кинетическими, поскольку характеризуют параллельно идущие процессы [28].

Видно, что процессы деструкции ПВС и ПАА протекают по разным механизмам, так как кине-

тические параметры отдельных стадий деструкции для них значительно различаются. Перед анализом результатов, полученных для привитых сополимеров, необходимо напомнить, что, во-первых, кинетика химических превращений в макромолекулах определяется “эффектом соседа”, т. е. может ускоряться или замедляться из-за наличия реакционноспособных химических групп в полимере [28, 29], во-вторых, кинетика реакций окисления полимеров существенно зависит от растворимости кислорода в полимерной массе и от его диффузии к активным центрам полимерных цепей [23, 28]. Если полимер имеет высокую плотность упаковки сегментов, разветвленную структуру или много межцепных сшивок, то растворимость кислорода и скорость его диффузии в полимерном образце значительно уменьшаются.

Наиболее интересны изменения кинетических параметров первой стадии деструкции сополимера ПВС–ПАА в зависимости от N по сравнению с ПАА. Для привитых сополимеров значения большинства кинетических параметров первой стадии деструкции значительно возрастают по сравнению с аналогичными параметрами для ПАА. В исследуемом ряду привитых сополимеров наибольшие значения E , n , Z и k наблюдаются для образца 1, содержащего наименьшее количество привитых цепей. При увеличении N значения этих параметров постепенно снижаются, приближаясь к соответствующим значениям для индивидуального ПАА. Интересно отметить, что по значениям энергии активации E и константы скорости процесса k образец 4 с наименьшим N можно включить в ряд образцов 1–3. Для этого сополимера параметры E и k максимальны.

Процессы, происходящие при деструкции цепи ПВС, присутствующей в макромолекулах привитых сополимеров, не могут быть причиной значительного роста кинетических параметров первой стадии деструкции сополимеров по сравнению с ПАА, поскольку массовая доля этого полимера в исследуемых образцах ПВС–ПАА составляет всего несколько процентов (табл. 1). Основной причиной такого эффекта является, очевидно, наличие в ПВС–ПАА кооперативной системы Н-связей между основной и привитой цепью, а также топохимические превращения, происходящие в этой системе еще до начала деструкции (реакция (7)). Можно предвидеть, что образование в структуре сополимера ПВС–ПАА хотя бы не-

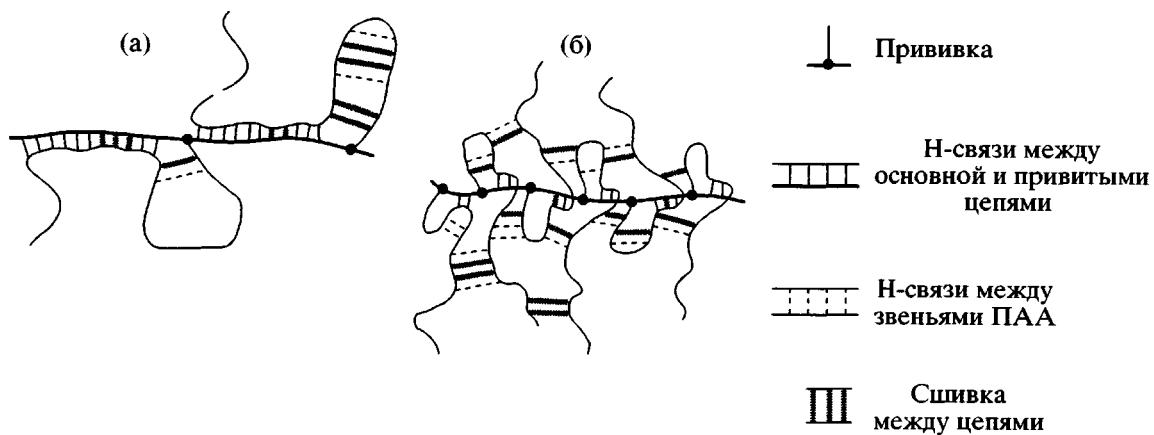


Рис. 5. Схематическое изображение межцепных сшивок в макромолекулах ПВС-ПАА с малым (а) и большим (б) количеством привитых цепей.

скольких сшивок между ПВС и ПАА при $T < T_d$ приведет к сближению обеих полимерных цепей и будет стимулировать на первой стадии деструкции образование межцепных этерных групп, сопровождающееся выделением аммиака (реакция (7)). Аналогичный процесс описан в работе [30]. По нашему мнению, только такой реакцией можно объяснить практически в 2 раза большую скорость потери массы образцами 4 и 1 по сравнению с ПАА. При увеличении N в образцах привитых сополимеров относительное количество водородных связей между ПВС и ПАА монотонно снижается [12], поэтому, на первой стадии деструкции образцов 2 и 3 вклад химических превращений по реакции (7) постепенно снижается, а значения E , n , Z и k все более приближаются к аналогичным для первой стадии деструкции индивидуального ПАА.

Процес окисления привитых сополимеров начинается на второй стадии деструкции (экзотермический эффект), температура начала которой монотонно повышается с возрастанием N . Это может быть связано с увеличением в рассматриваемом ряду привитых сополимеров плотности упаковки полимерных сегментов, что снижает растворимость и диффузию кислорода в массе полимера, а также с изменением относительного количества тех или иных межцепных сшивок, влияющих на процесс окисления (рис. 5). В изменении кинетических параметров деструкции E , n , Z и k второй стадии не удалось выделить определенных закономерностей, связанных с изменением N . На третьей стадии термоокислительной де-

струкции ПВС-ПАА идет массовое разложение алкильных, алкоксильных и пероксильных радикалов с разрывами полимерных цепей и образованием двойных связей и карбонильных групп [22, 23]. Эта стадия для всех образцов привитых сополимеров сопровождается наибольшей потерей массы и максимальным экзотермическим эффектом. Кинетические параметры деструкции на третьей стадии не рассчитывали, однако ранее отмечали, что температурный интервал этой стадии увеличивается в ряду образцов 4–1–2–3. Значительное расширение ΔT (от 142 до 254°C) при близких величинах потери массы на данной стадии для всех образцов привитых сополимеров мы связываем с повышением в данном ряду плотности упаковки полимерных сегментов, а также повышением жесткости полимерной системы вследствие специфики образования межцепных сшивок с увеличением N (рис. 5).

Суммируя результаты настоящего исследования, можно сделать следующие выводы. Внутримолекулярная структура привитых сополимеров влияет на их устойчивость к термоокислительной деструкции. Показано, что при увеличении количества прививок, устойчивость привитых сополимеров ПВС-ПАА к термоокислительной деструкции возрастает. Изменение кинетических параметров первой стадии деструкции привитых сополимеров с увеличением N связано с изменением относительного числа тех или иных межцепных сшивок, образующихся в их структуре еще до начала процесса деструкции. Это обусловлено перераспределением водородных связей в

исходной структуре привитых сополимеров с повышением N . Предложен механизм химических преобразований, происходящих при термоокислительной деструкции привитых сополимеров ПВС–ПАА, особенности которого также определяются исходной структурой интрамолекулярного полимерного комплекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gersappe D., Irvine D., Balazs A.C., Liu Yu., Sokolov J., Rafailovich M. // Science. 1994. V. 265. P. 1072.
2. Rath S.K., Singh R.P. // Colloids Surfaces, Physico-chem. Eng. Aspects. 1998. V. 139. № 2. P. 129.
3. Tripathy T., Bhagat R.P., Singh R.P. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. № 1. P. 125.
4. Carrot G., Valmalette J.C., Plummer C.J.G., Scholz S.M., Dutta J., Hofmann H. // Colloid Polym. Sci. 1998. V. 276. P. 853.
5. Ташмухамедов С.А., Акбаров Х. И., Тиллаев Р.С. // Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1920.
6. Feng Jun Hua, Chun Pu Hu. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1999. V. 37. № 18. P. 3568.
7. Kabanov V.A., Zezin A.B. // Makromol. Chem., Suppl., 1984. № 6. S. 259.
8. Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1.
9. Staszewska D. // Makromol. Chem. 1975. Т. 176. № 9. S. 2481.
10. McCormik C.L., Park L.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 45.
11. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. М.: Химия, 1990.
12. Куцевол Н.В. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: Киевский нац. унив. им. Тараса Шевченко, 2002.
13. Мельник Н.П., Желтоножская Т.Б., Момот Л.Н., Усков И.А. // Докл. АН Украины. Сер. В. 1988. Т. 11. С. 49.
14. Осипенко И.Ф., Мартинович В.И., Прокопчук Н.Р., Батура Л.Н. // Докл. АН БССР. 1982. Т. 26. С. 151.
15. Липскис А.Л., Квиклис А.В., Липскене А.М., Мачюлис А.Н. // Высокомол. соед. А. 1976. Т. 18. № 2. С. 426.
16. Суберляк О.В., Ургелій Г.Ю. // Доповіді НАН України. 1998. № 11. С. 150.
17. Demchenko O.V., Kutsevol N.V., Zheltonozhskaya T.B., Syromyatnikov V.G. // Macromol. Symp. 2001.V. 166. P. 117.
18. Вода в полимерах / Под ред. Роуленда С. М.: Мир, 1984.
19. Leung W.M., Axelson D.E., Van Dyke J.D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1987. V. 25. P. 1825.
20. Абрамова Л.Н., Байбуров Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. М.: Химия, 1992.
21. Tsychiya Y., Sumi K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1969. V. 7. P. 3151.
22. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
23. Кулезнев В.Н., Шеринев В.А. Химия и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988.
24. Мирошниченко А.А., Платица М.С., Волков В.И., Довбня В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2516.
25. Кузнецов Н.А., Моисеенко В.М., Роганова З.А., Смолянский А.Л., Шибаев В.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 2. С. 399.
26. Demchenko O.V., Zheltonozhskaya T.B., Syromyatnikov V.G., Strelchuk L.V., Yaschuk V.N., Kudrya V.Yu. // Functional Mater. 2000. V. 7. № 4. P. 711.
27. Зезин А.Б., Рогачева В.Б., Комаров В.С., Разводовский Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 12. С. 2637.
28. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа, 1978.
29. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977.
30. Zhumadilova G.T., Gazizov A.D., Bimendina L.D., Kudaibergenov S.E. // Polymer. 2001. V. 42. P. 2985.

Effect of the Structure of Poly(vinyl alcohol)-graft-polyacrylamide Copolymers on Their Thermooxidative Stability

N. V. Kutsevol, T. B. Zheltonozhskaya, O. V. Demchenko,
L. R. Kunitskaya, and V. G. Syromyatnikov

*Shevchenko National University, Kiev,
Vladimirskaya ul. 60, Kiev, 01033 Ukraine*

Abstract—The effect of the intramolecular structure of poly(vinyl alcohol)-graft-polyacrylamide copolymers with different amounts of graft polyacrylamide chains on their thermooxidative stability was studied by the method of differential thermal analysis. It was shown that, as the quantity of grafts increases, the said graft copolymers acquire a higher thermal stability. A change in kinetic parameters at the first stage of degradation of these copolymers is related to redistribution of hydrogen bonds in their original structure due to an increase in the amount of grafts, which controls the nature of topochemical transformations in these compounds. The mechanism of chemical processes that take place during degradation of graft copolymers as dependent on the amount of graft chains is considered.